

**4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline -  
eine neue Klasse redoxaktiver Fluorophore**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom Chemikerin Svenja Herzog-Weber  
geboren am 29.03.1984 in Leverkusen

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Beckert

2. Gutachter: PD Dr. D. Weiß

Tag der öffentlichen Verteidigung: 04. Mai 2016

## **Danksagung**

Vorab möchte ich mich für die Unterstützung bedanken, die ich im Laufe meiner Arbeit am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie sowohl im universitären als auch im privaten Umfeld erhalten habe.

Besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Rainer Beckert für die interessante Themenstellung, seine stetige Hilfsbereitschaft und Geduld, sowie die zahlreichen fachlichen Hinweise als auch für die Erstellung des Erstgutachtens. Weiterer Dank gilt für die Möglichkeit der Teilnahme an Tagungen sowie die Mitarbeit an Publikationen.

Weiterhin bedanke ich mich bei PD Dr. Dieter Weiß für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Ebenso möchte ich mich für die vielen anregenden Gespräche und zahlreichen fachlichen Hinweise bedanken. Auch bedanke ich mich dafür, dass er mich mit seiner Begeisterung immer unterstützt und motiviert hat.

Ich danke Dr. Stefan Kupfer und M. Sc. Stefan Schramm für die Durchführung der theoretischen Berechnungen und die umfangreiche Hilfe bei der Auswertung der Daten. Dank geht auch an Herrn Dr. Manfred Rudolph für die Durchführung der elektrochemischen und spektro-elektrochemischen Messungen und die umfangreichen Erklärungen zur Auswertung der Ergebnisse. Außerdem für die Unterstützung bei der Anfertigung von Publikationen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. Wolfgang Günther, Frau Gabriele Sentis, Frau Birgit Friedrich für die Anfertigung der NMR-Spektren und der Hilfe bei der Strukturaufklärung von Isomeren, sowie Herrn Dr. Manfred Friedrich für die Anfertigung der Fluor-NMR-Spektren.

Weiterer Dank geht an Frau Anja Darsen für die Mithilfe bei der Darstellung verschiedener Ausgangsstoffe und ihren Beitrag bei synthetischen Arbeiten.

Dipl. Chem. Stefan Ehrhardt und Dr. Benjamin Jäger danke ich für die Durchsicht meiner Arbeit und die hilfreiche Unterstützung während der Fertigstellung.

Ein weiterer besonderer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Beckert und auch den ehemaligen Mitgliedern Dr. Thomas Welzel, Dr. Jörg Blumhoff, Dr. Eric Täuscher, Dr. Kevin

Stippich und Dr. Lorena Calderón-Ortiz für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Anregungen in zahlreichen Gesprächen und die ständige Hilfsbereitschaft. Frau Angelika Güther und Frau Sylke Kaiser sei für die moralische Unterstützung und beruhigenden Worte gedankt.

Ebenso danke ich den Hiwis und Studenten Dipl. Chem. Johannes Buchheim, Tom Lauterbach und Stefanie Koch, die ebenfalls ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Besonderer Dank geht an meine Familie. Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich für die finanzielle Unterstützung während des Studiums und die ständige Bekräftigung zu meiner Arbeit. Meinem Mann Holger danke ich für seine aufopfernde Anteilnahme und dafür, dass er mir immer den Rücken freigehalten hat. Ich danke ebenso meiner Tochter Amélie, die oft für die nötige Ablenkung gesorgt hat.



## Inhalt

<b>1. Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Teil</b>	<b>4</b>
2.1. Kondensationsreaktionen	4
2.2. Multikomponenten-Reaktionen	6
2.3. Elektrochemisch induzierte Reaktionen	8
2.4. Synthese von Aza-Acenen unter dem Einfluss von Oxidationsprozessen	9
<b>3. Zu Synthese und Eigenschaften der fluorsubstituierten 4<i>H</i>-Imidazo [4,5-<i>b</i>]chinoxaline</b>	<b>16</b>
3.1. Synthese ausgewählter Fluorderivate	18
3.2. Spektroskopische Eigenschaften und ergänzende DFT-Berechnungen	20
3.3. Elektrochemische Eigenschaften der Fluorderivate	24
<b>4. Reaktionen mit ausgewählten Elektrophilen</b>	<b>30</b>
4.1. Säure-Base-Verhalten	30
4.2. Quaternisierungsreaktionen am 6-Methyl-2-(2-pyridyl)-4- <i>p</i> -tolyl-4 <i>H</i> -imidazo [4,5- <i>b</i> ]chinoxalin ( <b>2i</b> )	32
4.2.1. Umsetzung mit Methyljodid	33
4.2.2. Umsetzung mit 1,2-Dibromethan	35
<b>5. Auswirkungen bei Erweiterung des <math>\pi</math>-Systems der Imidazo-chinoxaline</b>	<b>37</b>
5.1. Zur Synthese der Ausgangsstoffe	37
5.2. Sonogashira-Kreuzkupplungen am Bromderivat ( <b>2k</b> )	41
5.2.1. spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften der Kupplungsprodukte	42
5.2.2. Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptions- und Emissionsspektren der Kupplungsprodukte	48
5.2.3. Einfluss von Säure auf die spektroskopischen Eigenschaften der Kupplungs- produkte	50
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>52</b>

<b>7. Experimenteller Teil</b>	<b>55</b>
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	<b>70</b>
<b>Anhang</b>	<b>75</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>84</b>
<b>Schemata</b>	<b>86</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>87</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>89</b>
<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>90</b>

**Abkürzungen**

Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
OLED	„organic light emitting diode“ (engl.)
MCR	Multikomponentenreaktion
V-3CR	Van Leusen Dreikomponenten-Reaktion
TosMIC	Tosylmethyisocyanid
ECECC-Mechanismus	Elektrochemischer Reaktionsmechanismus (E = Elektronentransfer; C = chemische Reaktion)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
MS	Massenspektrometrie
NMR-Spektroskopie	Kernresonanz-Spektroskopie
NBS	N-Bromsuccinimid
PCl <sub>5</sub>	Phosphorpentachlorid
POCl <sub>3</sub>	Phosphoroxychlorid
CAN	Cer(IV)ammoniumnitrat
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
MeCN oder ACN	Acetonitril
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
$\Delta\lambda$	Wellenlängendifferenz
$\lambda_{\text{Max}}$	maximale Wellenlänge
$\lambda_{\text{fl}}$	Fluoreszenzwellenlänge
$\lambda_{\text{Abs}}$	Absorptionswellenlänge
$\lambda_{\text{Em}}$	Emissionswellenlänge
$\lambda_{\text{exp}}$	experimentelle Wellenlänge
nm	Nanometer
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
IEFPCM	polisierbares Kontinuummodell
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
FWHM	„full-width at half maximum“ (engl.)

$\Delta E$	Anregungsenergie
eV	Elektronenvolt
$\Delta \Delta E_{\text{exp}}$	Abweichung von der experimentellen Anregungsenergie
f	Oszillatorstärke
CV	Cyclovoltammogramm
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
V	Volt
mV	Millivolt
s	Sekunde
cm	Zentimeter
cm <sup>2</sup>	Quadratzentimeter
FT-CV	Fouriertransformiertes Cyclovoltammogramm
mMol oder mM	Millimol
l	Liter
c	Konzentration
HCl	Chlorwasserstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
TLC	Dünnschichtchromatographie
RT	Raumtemperatur
Fe	Eisen
DMDO	Dimethyldioxiran
ppm	„parts per million“ (engl.) 10 <sup>-6</sup>
NOESY	Kern Overhauser Effekt Spektroskopie
COSY	Korrelierte Spektroskopie
°C	Grad Celsius
TOCSY	Total korrelierte Spektroskopie
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
H <sub>2</sub> O	Wasser
THF	Tetrahydrofuran
Å	Ångström

$\text{CCl}_4$	Tetrachlorkohlenstoff
MeOH	Methanol
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\text{H}^+$	Proton
NBO-Analyse	„Natural Bond Orbital“-Analyse
PCM	„Polarizable continuum model“
$\text{AlCl}_3$	Aluminium(III)chlorid
$\text{BF}_3$	Bor(III)fluorid

## 1. Einleitung und Zielstellung

In vielen Bereichen der modernen Technologie, z.B. den Umweltwissenschaften, der Medizin und der Zellbiologie, ist man abhängig von sensitiven Analyseverfahren. Messtechniken, die dabei die Eigenschaft der Fluoreszenz von Molekülen nutzen, gehören heute mit zu den bedeutendsten Methoden. Zum Einsatz gelangen einerseits „klassische“ Fluorophore wie z.B. Fluoreszein und dessen Derivate, andererseits wurden in den letzten Dekaden viele neue Typen für Anwendungen maßgeschneidert.<sup>[1]</sup> Neben dem analytischen Einsatz als Marker in der Fluoreszenzspektroskopie<sup>[2]</sup> und -Mikroskopie<sup>[3]</sup> gibt es weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Elektronik und Optoelektronik wie z.B. für OLEDs<sup>[4]</sup> (Kurzform für engl.: „organic light-emitting diode“), als Bauelemente in Solarzellen<sup>[5]</sup> oder in Farbstofflasern<sup>[6]</sup>. Auch im normalen Alltag begegnen uns Fluoreszenzfarbstoffe als Bestandteil in Beleuchtungselementen oder als optische Aufheller in Kleidung und Papier.

Die eingesetzten Substanzen müssen dabei eine Vielzahl von Parametern erfüllen. Neben einfacher Zugänglichkeit in hoher Reinheit, stellen die Anwesenheit funktioneller Gruppen sowie deren Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln weitere Kriterien z.B. für die Prozessierbarkeit und Anbindung der Substrate dar. Eine ebenfalls wichtige Rolle nehmen die chemische und photochemische Stabilität, und die Temperaturbeständigkeit ein. Schließlich seien hier die Fluoreszenzquantenausbeuten aufgeführt, die Gradmesser für die Empfindlichkeit und Effektivität einer Methode bilden.

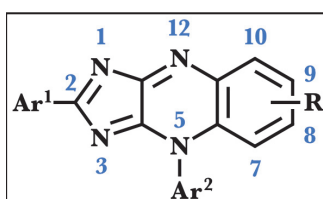
Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von organischen Fluoreszenzfarbstoffen werden durch das aromatische  $\pi$ -System der jeweiligen Verbindung bestimmt. Durch äußere Einflüsse, wie z.B. den pH-Wert, die Polarität des Lösungsmittels und die Wechselwirkung mit anderen Molekülen können Wellenlängen und Intensitäten der Absorption und auch der Emission verändert werden. Aus der Fluoreszenz einer Substanz können heutzutage viele Daten gewonnen werden, die aus folgenden Einzelparametern entnehmbar sind:

- Fluoreszenz-Emissions-Spektrum bzw. Anregungsspektrum der Fluoreszenz
- Quantenausbeute
- Polarisierung (Anisotropie) der Fluoreszenz
- Fluoreszenzlebensdauer

Auf der Suche nach neuen, innovativen Substanzen, steigt zunehmend das Interesse an leicht zugänglichen fluorophoren Systemen, die diese Anforderungen erfüllen. Eine vielversprechende Substanzklasse stellen u.a. die linear kondensierten Pyrazine dar. In der Natur existieren diese in

Gestalt von Aromastoffen, den Pteridinen (Folsäure, Biopterin) sowie den Flavinen, die als funktionelle Heterocyclen mannigfaltige Funktionen ausüben. Für die Synthese solcher Aza-Heterocyclen sind Ringanellierungsreaktionen von großer Bedeutung. Obwohl neben den konventionellen Kondensationsreaktionen auch immer häufiger pericyclische Prozesse für Ringschlussreaktionen angewendet werden, die mehrstufige Reaktionen mit geringen Ausbeuten ersetzen, erfolgt der Ringschluss bei den Pyrazinen fast ausnahmslos nach der „klassischen“ Variante durch Kondensation.

Im Rahmen früherer Forschungsarbeiten wurde in der Arbeitsgruppe Beckert ein leichter Zugang zu 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxalinen entwickelt. Dabei gelangte eine bislang wenig genutzte Kaskadenreaktion, die sogenannte oxidative *ortho*-Anellierung<sup>[7]</sup> zum Einsatz. Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich um eine neue Gruppe tricyclischer Fluorophore, die ausgehend von 5-Arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazolen leicht und in guten Ausbeuten zugänglich sind.<sup>[8]</sup> Die Verbindungen sind luftstabil, in den gängigen Lösungsmitteln gut löslich und zeigen in Lösung eine starke blaue Fluoreszenz.



**Abb. 1:** Allgemeine Strukturformel der 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline

Detaillierte Strukturdaten konnten durch Kristallstrukturanalysen erhalten werden. Das Chromophor/Fluorophor besteht aus dem Tricyclus zusammen mit dem in Position 2 befindlichen, koplanaren Aryl-Rest. Wie die Ausgangsprodukte<sup>[9]</sup> zeigen auch die erhaltenen 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline das typische Verhalten von reversiblen Zweielektronenredoxsystemen<sup>[10]</sup>. Neben ihrem spektralen Verhalten machen die elektrochemischen Eigenschaften diese neue Substanzklasse als multifunktionale Farbstoffe interessant.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die neue Stoffklasse der 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline als redoxaktive Chromophore/Fluorophore zu etablieren. Dazu sollen repräsentative Vertreter synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Im Rahmen der Untersuchungen sollen Einflüsse von Substituenten auf das Chromophor/Fluorophor des tricyclischen Systems betrachtet sowie das elektrochemische Verhalten der entsprechenden Derivate genauer untersucht werden. Da in letzter Zeit erfolgreich Fluorderivate funktioneller Farbstoffe<sup>[11]</sup> Anwendung fanden, sollte dieses Halogen auch in die Zielstrukturen eingebaut werden. Anhand

synthetisch zugänglicher Fluorderivate sollen neben den Auswirkungen der Substituenten auf die Emission auch die daraus resultierenden Folgen auf das elektrochemische Verhalten und das jeweilige Redoxpotential studiert werden. Um die grundlegenden Eigenschaften der Imidazochinoxaline zu untersuchen, stehen das Säure-Base-Verhalten und die Reaktivität gegenüber bestimmten Elektrophilen unter dem Gesichtspunkt der Einführung weiterer Substituenten im Mittelpunkt des Interesses. Die Anwesenheit von drei Aza-Stickstoffen im Zentrum des tricyclischen Systems macht darüber hinaus Quarternisierungen mit einfachen Alkylantien interessant - hier sollten ebenso N-Oxide erhältlich sein.

Schließlich sollten, ausgehend von metallkatalysierten Kreuzkupplungen, neuartige Vertreter synthetisiert werden, deren Chromophor zur Konjugation mit weiteren  $\pi$ -Systemen befähigt ist. Durch geschicktes Design peripherer Substituenten könnten hiermit gravierende Veränderungen des Absorptions- und Emissionsverhaltens hervorgerufen werden.



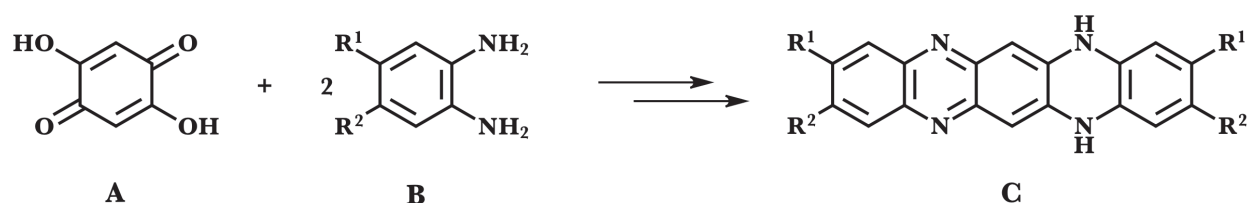
## 2. Theoretischer Teil

Ringanellierungsreaktionen von Aza-Heterocyclen spielen eine wichtige Rolle für die Bildung von pharmakologisch aktiven Verbindungen sowie für neue innovative Materialien (z.B. OLED's). Die Synthesen solcher Verbindungen folgen dabei unterschiedlichen Strategien, die hinsichtlich Ausbeute, Anzahl der Reaktionsstufen, Toxizität der verwendeten Reagenzien und anderen Merkmalen stark variieren. Dabei richtet sich das Interesse der chemischen Forschung zunehmend auf zusammengesetzte „komplexe“ Systeme mit speziellen Eigenschaften und Funktionen. Als Komponenten solcher Systeme finden die 1,4-Diazine wachsende Beachtung. Als 1,4-Diazine sollen hier Pyrazin und seine Derivate verstanden werden. Verbindungen mit einer oder mehreren Pyrazin-Teilstrukturen sind z.B. Chinoxalin, Phenazin, Pteridin und Flavin. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ein niedrig liegendes unbesetztes  $\pi$ -Molekülorbital und durch die Fähigkeit zur Brückenkoordination aus. Diese Eigenschaften bewirken eine spezifische Reaktivität der 1,4-Diazine, insbesondere des Pyrazin selbst.<sup>[12]</sup> Zur Synthese dieser cyclischen Verbindungen werden hauptsächlich Kondensationsreaktionen angewendet. Immer häufiger werden jedoch auch pericyclische Prozesse für Ringschlussreaktionen eingesetzt, um mehrstufige Reaktionen mit geringen Ausbeuten zu ersetzen. Cycloadditionsreaktionen von 1,4-Diazadienen sind eher selten und deren Ergebnisse kritisch zu betrachten<sup>[13]</sup>, denn Intermediate mit elektronenreichen Substrukturen (En-Diamine) sind in der Lage, nachträglich Redoxprozesse einzugehen. Andere Arten von synthetischen Zugängen, wie die Elektrocyclisierung mit anschließender Eliminierung<sup>[14]</sup>, werden auf Diazahexatrien-Systeme angewendet und führen hauptsächlich zu Pyrimidinen<sup>[15]</sup> und Chinoxalinen<sup>[16]</sup>. Für die Pyrazine gibt es nur wenige Publikationen bezüglich elektrocyclischer Reaktionen<sup>[17]</sup>, jedoch konnte das Konzept der Elektrocyclisierung von 1,n-Dipolen und positiv oder negativ geladenen ungesättigten Systemen erfolgreich auf Azepine und größere Ringsysteme angewendet werden<sup>[18]</sup>. Im Nachfolgenden sollen verschiedene Arten von Cyclisierungsreaktionen betrachtet und deren Vor- und Nachteile herausgestellt werden.

### 2.1. Kondensationsreaktionen

Bei der Darstellung von Aza-Heterocyclen haben die bisher „klassischen“ Kondensationsreaktionen immer noch eine vorherrschende Stellung. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass bei der Reaktion zweier Moleküle miteinander ein niedermolekularer Stoff abgespalten wird (z.B.

Wasser, Ammoniak). Zur Darstellung von Aza-Heterocyclen benötigt man auf diesem Weg eine Komponente, welche die Stickstoffatome zur Verfügung stellt. Diese Verbindung wird entsprechend der Zielstruktur ausgewählt, wobei die Position der Stickstoffatome im Ring schon an dieser Stelle berücksichtigt werden muss. Mit Hilfe einer zweiten Komponente wird dann die Ringstruktur durch ein ergänzendes Kohlenstoffgerüst vervollständigt. Je nach Größe des gewünschten Cyclus wählt man einen einfachen C1-Baustein (z.B. Ameisensäure) oder verwendet komplexere Strukturen, durch die sogar funktionelle Gruppen in der Ringstruktur bereitgestellt werden. Geht man beispielsweise von Verbindungen aus, die eine Hydrazino-Gruppe tragen, gelangt man durch die Reaktion mit einem C1-Baustein zu Triazol-Systemen. DAVE et al. haben auf diesem Weg die Darstellung der Triazol[1,5-*c*]pyrrolo[3,2-*e*]pyrimidine durchgeführt.<sup>[19]</sup> Die Verbindungen wurden dabei durch die Cyclokondensation der vorhandenen Hydrazin-Funktion mit heißer Ameisensäure gewonnen. Die Ausbeuten lagen dabei, je nach Substituent am Pyrrol-Ring, zwischen 57% und 82%. Bei der Reaktion eines *ortho*-Chinon-Strukturelements mit der Funktionalität eines *ortho*-Phenylendiamins konnten PETTIT et al. Phenazin-Substrukturen ausbauen.<sup>[20]</sup> Durch die Umwandlung des Chinons in ein Phenazin konnte das instabile Intermediat, welches aus der Oxidation des antineoplastischen Combretastatin A-1 erhalten wird, isoliert und untersucht werden. Die Ausbeuten lagen in diesem Fall bei 25%. Vergleicht man die beiden Beispiele, so erkennt man, dass die Darstellung von pyrazinbasierten Verbindungen mittels Kondensation deutlich niedrigere Ausbeuten mit sich bringt. Gerade die linearen Polyacene sind relativ schwer darzustellen, da kaum milde und effiziente Methoden zur Aromatisierung und Annullierung vorhanden sind.<sup>[21]</sup> Die Tetraaza-pentacene beispielsweise werden ebenfalls durch die Reaktion einer *ortho*-Diamin-Komponente mit einer Chinon-Komponente unter der Abspaltung von Wasser erhalten (Schema 1).<sup>[22]</sup>



**Schema. 1:** Cyclokondensation zwischen 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon **A** und zwei Molekülen eines substituierten *o*-Diaminobenzens **B** zu den substituierten Dihydrotetraazapentacenen **C**.

Meist geht diese Variante jedoch mit langen mehrstufigen Synthesewegen einher, bei denen die Ausbeute erheblich leidet. Es besteht daher ein großes Bemühen darin, die Reaktionen zu modifizieren, um den Umsatz in den einzelnen Schritten zu erhöhen. So haben MA et al. bei der

Synthese der Dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene durch Optimierung des Lösungsmittel-Systems eine einfache Methode entwickelt, um die Kondensationskaskade auf einen Reaktionsschritt zu reduzieren.<sup>[23]</sup> Dabei wurde absoluter Ethanol in Verbindung mit einer katalytischen Menge an konzentrierter Essigsäure eingesetzt, was eine deutlich höhere Ausbeute erbrachte (etwa 90%), als bisher in der Literatur beschrieben (33-61%)<sup>[24]</sup>. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass sich das Produkt nicht im Lösungsmittel-System löst, wie es zum Beispiel bei dem Einsatz von Hexamethylphosphoramid oder Polyphosphorsäure der Fall ist. Dadurch lässt sich das Produkt einfach über Filtration isolieren. Jedoch ist diese Methode nicht für Verbindungen geeignet, die elektronenziehende Substituenten wie Nitril- oder Nitro-Gruppen tragen. Hier beträgt die Ausbeute gerade einmal 10-15%, was auf den Elektronenmangel der Verbindungen zurückzuführen ist.

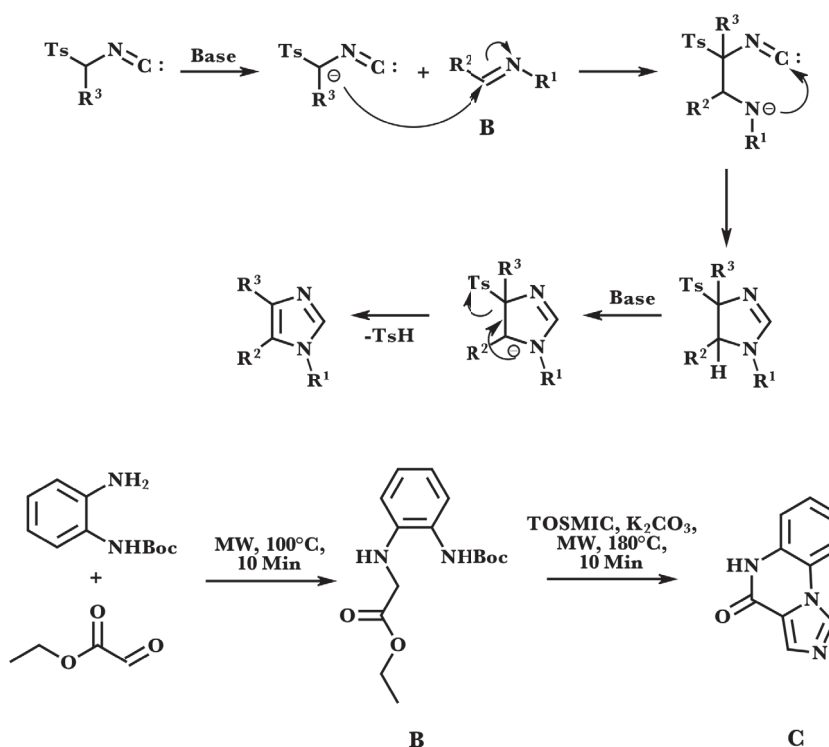
## 2.2. Multikomponenten-Reaktionen

Multikomponenten-Reaktionen (MCRs), deren Reaktionsabläufe auf Isocyanid basieren, sind ebenfalls eine gute Herangehensweise, um zu einer großen Bandbreite an N-Heterocyclen zu gelangen. Sie stellen eine leistungsfähige Methode für die Generierung einer großen molekularen Vielfalt und für die schnelle Herstellung von komplexen molekularen Strukturen in einer effizienten, geradlinigen und einfachen Weise dar. Tosylmethyloisocyanide (TosMICs) sind eine nützliche und vielseitige Klasse von Synthonen. Neben der Isonitril-Funktion, ein bekanntes synthetisches Werkzeug, bringen sie zwei weitere reaktive Eigenschaften mit sich:

- Die Moleküle sind mit einem Tosyl-Rest ausgestattet, der leicht als Abgangsgruppe agieren kann.
- Mit einem aktivierten Methylen sind sie geeignet, Elektrophile unter Deprotonierung anzugreifen.

Auf Grund ihrer besonderen Natur wurden sie bereits erfolgreich für die Darstellung verschiedener Familien von Heterocyclen wie Oxazole<sup>[25]</sup>, Pyrrole<sup>[26]</sup>, Imidazole<sup>[27]</sup> und Chinoxaline<sup>[28]</sup> eingesetzt. Die Van-Leusen Dreikomponenten-Reaktion (V-3CR)<sup>[29]</sup> veranschaulicht die optimale Kombination zwischen der Leistungsfähigkeit der MCRs und der vielfältigen Reaktivität der TosMICs. DE MOLINER und HULME haben einen Ansatz erarbeitet, bei dem in einer mikrowellenunterstützten V-3CR medizinisch relevante Imidazochinoxalin-

Fragmente dargestellt wurden. Er verläuft über einen Kaskadenmechanismus, der durch einen nucleophilen Angriff auf eine im Vorfeld generierte Schiff'sche Base **B** ausgelöst wird (Schema 2).<sup>[30]</sup> Dazu wird neben dem geschützten 1,2-Phenylendiamin Ethylglyoxylat zur Synthese der Schiff'schen Base eingesetzt, dem sich dann die durch TosMIC eingeleitete Cyclisierung zum Imidazo[1,5-*a*]chinoxalin **C** anschließt. Die optimalen Reaktionsbedingungen wurden für Mikrowellenbestrahlung in kurzen Intervallen bei hoher Temperatur (100°C bzw. 180°C) festgelegt. Auf diesem Weg konnten die Verbindungen in moderaten Ausbeuten von 27-47% gewonnen werden.

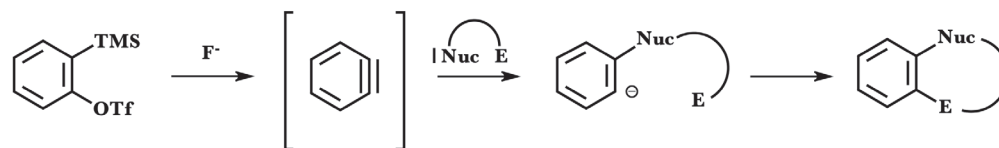


**Schema 2:** oben: Mechanismus einer Van Leusen Dreikomponenten Reaktion (V-3CR). unten: Darstellung eines Imidazo[1,5-*a*]chinoxalins **C** aus einer Schiff'schen Base **B** nach der mikrowellenunterstützten V-3CR.

Diese Methode scheint den bisher langen mehrstufigen Synthesepfaden, auf denen solche polycyclische Derivate erhalten werden, überlegen zu sein. Außerdem ist diese Strategie sehr gut auf Anwendungen mit großem Durchsatz übertragbar und repräsentiert ein nützliches Werkzeug zur Darstellung von medizinisch relevanten Verbindungen.

In der letzten Dekade haben sich Multikomponenten-Reaktionen unter Beteiligung von *in-situ* generierten Arinen etabliert.<sup>[31]</sup> Auf diesem Weg konnten vollkommen neue und komplexe Strukturen geschaffen werden, die sämtlich Resultat einer *ortho*-Difunktionalisierung sind. Da stets primär der Angriff des Nucleophils, gefolgt von dem eines geeigneten Elektrophils stattfindet, konnten jedoch mangels geeigneter Precursoren noch keine Pyrazine durch derartige

Prozesse erhalten werden. Eine Chance sollte sich allerdings durch Nutzung der Azonia-Claisen-Reaktion <sup>[32]</sup> ergeben - positive Resultate stehen momentan noch aus.



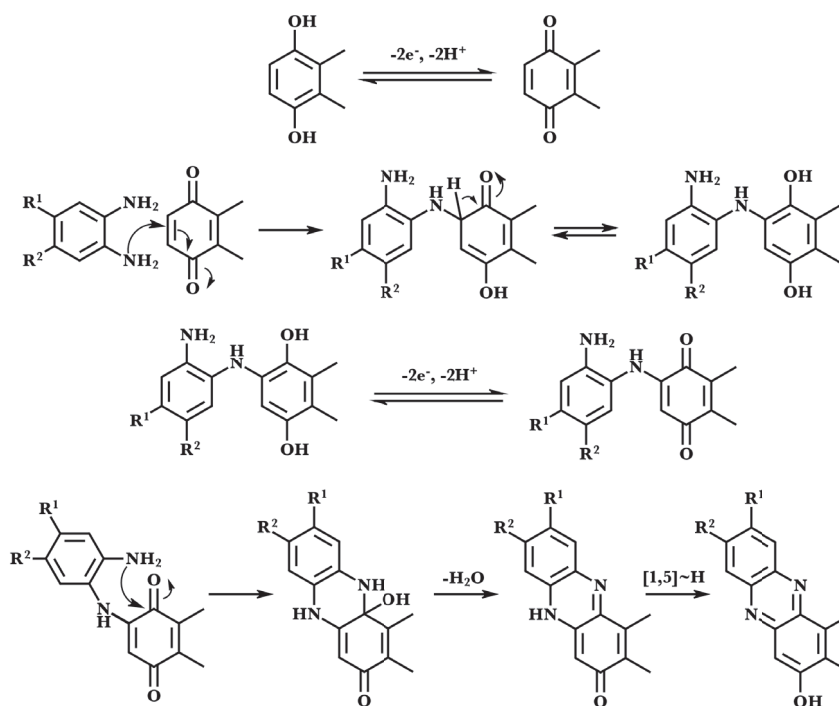
**Schema 3:** Generierung von Arinen aus kommerziell erhältlichen TMS-Triflaten und ortho-Annellierung durch a) Angriff des Nucleophils, gefolgt vom Elektrophil

### 2.3. Elektrochemisch induzierte Reaktionen

Eine weitere Betrachtungsweise ist die Verwendung von elektrochemischen Methoden, bei denen die Durchführung der Reaktionen meist unter sehr milden Bedingungen erfolgt. Gleichzeitig ermöglichen sie einen Einblick in mechanistische Abläufe, was deren Interpretation erleichtern kann. Die Arbeiten von DAVARANI et al. zeigen, dass man aus der Elektrooxidation von 2,3-Dimethylhydrochinon in Gegenwart eines *ortho*-Phenylendiamins ein Phenazinderivat erhält.<sup>[33]</sup> Das Hydrochinon wird dabei zu seinem entsprechenden para-Benzochinon oxidiert, welches dann von dem Diamin nach einem elektrochemischen ECECC-Mechanismus angegriffen wird. (Schema 4) Dieser Prozess beinhaltet eine intermolekulare Michael-Addition am Benzochinon und eine intramolekulare Cyclisierung, gefolgt von der Eliminierung eines Wassermoleküls und einer [1,5]-Wasserstoff-Verschiebung. Jedoch ist diese Methode sensibel bezüglich sterischen Einflüssen, wie beispielsweise der Einsatz von unsymmetrischen Phenylendiaminen zeigt. In diesen Fällen erhält man Produktgemische, die die Ausbeute der Reaktionen herabsetzen.

Während sich in diesem Fall der Reaktionsmechanismus auf elektrochemische Oxidationsprozesse bezieht, gehen andere Ansatzpunkte von der Generierung reaktiverer Bausteine aus. GÜRTLER et al. haben Cycloadditionsreaktionen untersucht, die durch einen Einelektronen-transfer initiiert werden.<sup>[34]</sup> Der Start dieser Reaktionen erfolgt mittels einer potentiostatisch kontrollierten Elektrolyse, welche sich als eine nützliche und milde Methode zur Bildung von Radikal-Kationen erwiesen hat. Dazu wurden Indolacrylate als Diene eingesetzt, die mit  $\beta$ -alkyl-substituierten Enaminen, nach einer [4+2]-Cycloaddition zu Cyclopropapyrrolo[1,2-*a*]indolen reagieren. Zusätzlich kann ein sich anschließender [1,4]-Dialkylamino-Shift stattfinden, der in derselben Reaktion zu substituierten Pyrido[1,2-*a*]indolen führt. Auf diesem Weg wurden beide Verbindungsgruppen in moderaten Ausbeuten von 18-41% und 15-37% erhalten. Bei geeigneter

Wahl der Substitutionsmuster in den Dien- und Dienophil-Komponenten können die einzelnen Reaktionswege selektiv induziert werden. Jedoch ist diese Methode sterischen und elektronischen Effekten gegenüber sehr sensibel, was ihren allgemeinen Einsatz erheblich einschränkt.



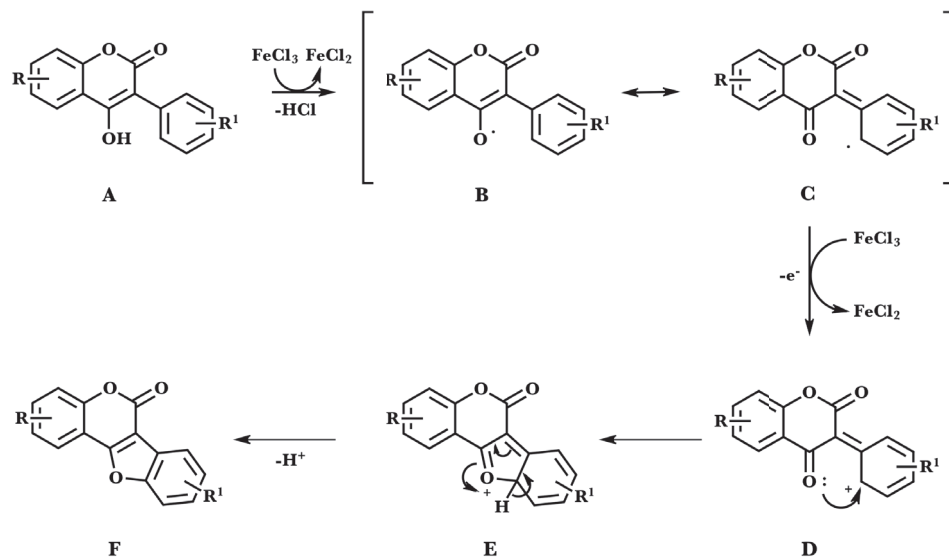
**Schema 4:** Vorgeschlagener Mechanismus der Elektrooxidation von 2,3-Dimethylhydrochinon in der Gegenwart von *ortho*-Phenylendiaminen.

## 2.4. Synthese von Aza-Acenen unter dem Einfluss von Oxidationsprozessen

Ein Elektronentransfer kann ebenfalls mit der Hilfe eines Oxidationsmittels hervorgerufen werden, was einen weiteren Zugang zu Cyclisierungsreaktionen ermöglicht. TANG et al. haben auf diese Weise eine durch Eisen(III)chlorid vermittelte direkte intramolekulare Oxidation von 4-Hydroxyl-3-aryl-cumarinen entwickelt, die zu den naturanalogen Verbindungen der Cumestan-Familie führen.<sup>[35]</sup> Der entscheidende Schritt ist dabei die Abstraktion eines Wasserstoffatoms, die möglicherweise über einen Eielektronentransferprozess erfolgt, welcher durch den Einsatz von Eisen(III)chlorid hervorgerufen wird (Schema 5).

Dadurch wird ein Radikal **C** erhalten, welches sich durch einen weiteren Elektronentransfer in ein kationisches Intermediat **D** umwandelt. Anschließend erfolgt der Ringschluss über die Seitenkette und bildet nach Rearomatisierung und Abspaltung eines Protons das Zielprodukt **F**. Die Cumestan-Analoga wurden in moderaten bis guten Ausbeuten von 32-89% erhalten. Jedoch hängt die Reaktivität der Cumarine in der Ringschluss-Reaktion stark von der elektronischen

Konfiguration des Enol-Substrates ab. Diese Methode zeigt dennoch ein vielversprechendes Potential zur Anwendung bei der Entdeckung von biologisch wirksamen Verbindungen.



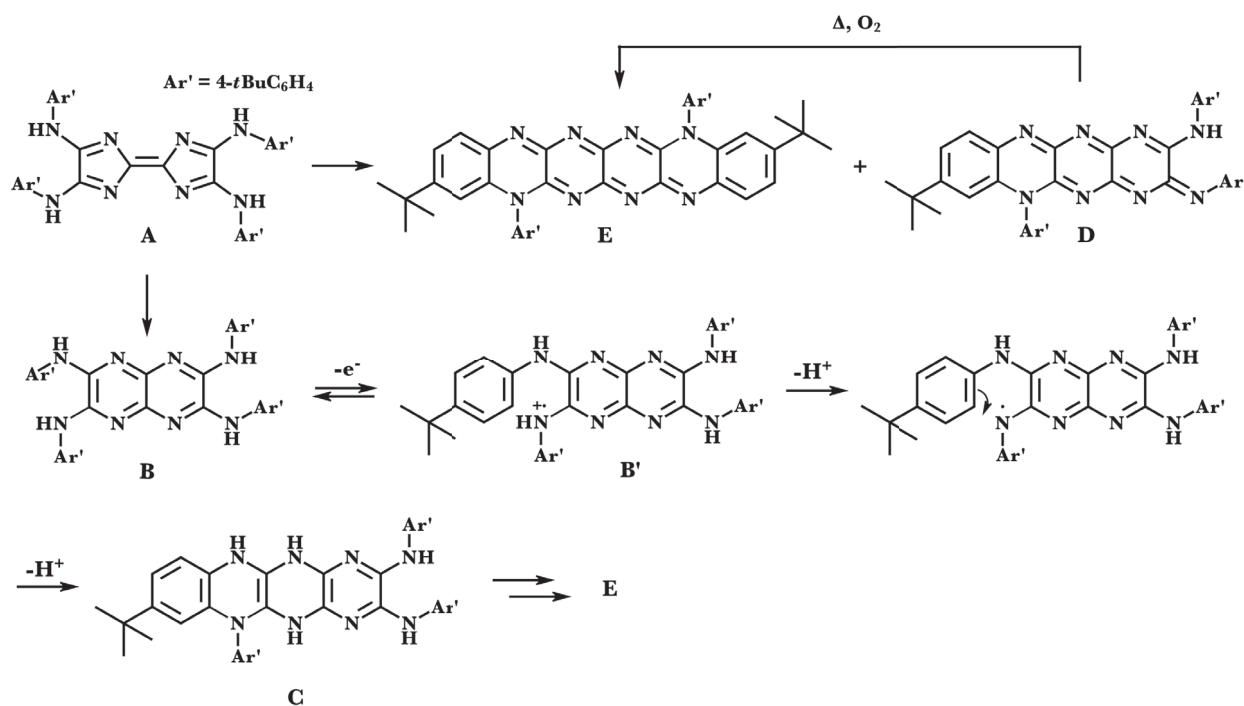
**Schema 5:** Möglicher Mechanismus für die Bildung des Cumestan-Gerüsts

Das Prinzip der oxidativen Ringschluss-Reaktion kann auch auf Aza-Heterocyclen übertragen werden. Es gibt Untersuchungen von KUTSUMURA et al. zur oxidativen intramolekularen C-N-Bindungsbildung unter der Verwendung von hypervalenten Iodverbindungen.<sup>[36]</sup> Die von ihnen entwickelte Methode konnte auf die Synthese von Heterocyclen, die ein Benzimidazol-Fragment enthalten, angewendet werden. Dazu wurde die Umsetzung verschiedener N-Dihydrothiazin-2-yl-aniline und N-Dihydrothiazol-2-yl-aniline unter diversen Reaktionsbedingungen beim Einsatz von Koser's Reagenz (HTIB - [Hydroxy(tosyloxy)iod]benzen)<sup>[37]</sup> getestet. Es ergaben sich dabei Ausbeuten von 23-91% in Abhängigkeit des Substrats. Diese Ergebnisse zeigen, dass der oxidative Weg für die Darstellung von Heterocyclen ein durchaus effektiver Reaktionspfad ist. Zusätzlich bestehen Vorteile darin, dass die hypervalenten Iodverbindungen eine geringe Toxizität, eine hohe Chemoselektivität der mit ihnen durchgeführten Reaktionen und vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen mit sich bringen.

Der Einfluss von Oxidationsprozessen, im Zusammenhang mit der Synthese von Aza-Acenen, konnte auch bei vorangegangenen Untersuchungen der Arbeitsgruppe BECKERT beobachtet werden. Ausgangspunkt der Arbeiten von STÖCKNER et al.<sup>[38]</sup> war die Darstellung von Polyaza-Acenen aus disubstituierten Oxalsäureamiden, den Bisamidinen, und Pyrazino-pyrazinen. Letztere wurden dabei aus der dyotropen Umlagerung von 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen erhalten, bei der eine ungewöhnliches Phänomen auftrat. Während sich die meisten Pyrazine leicht



bildeten, konnte das 4-(tert.-Butyl)phenyl-Derivat **B** nur unter Sauerstoffausschluss isoliert werden. Wurde die Umlagerung in Gegenwart von Sauerstoff ausgeführt, so bildete sich ein Produkt mit einer starken roten Fluoreszenz. Nähere Untersuchungen dazu ergaben, dass sich ein aryl-substituiertes Derivat des Octaazahexacens **E** gebildet hatte (Schema 6). Es wird angenommen, dass die dyotrope Umlagerung des entsprechenden Tetraazafulvalens **A** zum Pyrazio-pyrazin erfolgt. Die Autoren postulierten als Schlüsselschritt eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition mit anschließender Rearomatisierung, was jedoch nach neuen Erkenntnissen revidiert werden muss. Demnach besteht der Schlüsselschritt darin, dass eine Einelektronen-abstraktion infolge der Oxidation vonstatten geht, wodurch ein Radikal-Kation **B'** erhalten wird, welches anschließend deprotoniert. Das daraus entstehende Radikal geht eine intramolekulare Cyclisierung mit dem peripheren Aromaten ein, was zu dem Zwischenprodukt **C** führt. Dieses ergibt dann nach einer weiteren oxidativen Ringfusionsreaktion das stabile chinoide System **E**.

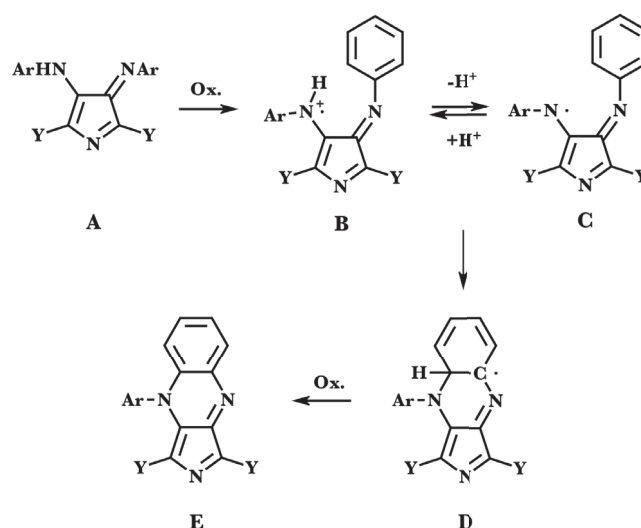


**Schema 6:** Wahrscheinlicher Mechanismus für die Bildung des Octaazahexacens **E**.

Bei Untersuchungen zu den 1*H*-Pyrrolen von BÜHRDEL et al.<sup>[39]</sup> traten ebenfalls unerwartete oxidative Prozesse auf. Während sich die Pyrrole in festem Zustand als stabil erwiesen, zeigte sich in Lösung unter speziellen Bedingungen eine Umwandlung, erkennbar am Farbumschlag. Diese Beobachtung entspricht der Oxidation zu den entsprechenden 3*H*-Pyrrolen, die sich durch ähnliche milde Bedingungen zu den 3*H*-Pyrrolo[3,4-*b*]chinoxalinen realisieren lies. Der vermutete Reaktionsmechanismus basiert dabei auf intramolekularen Ringanellierungs-



reaktionen, bei denen der Aryl-Rest in *ortho*-Position eine Cyclisierung mit einer am Pyrrol-Gerüst gebundenen Amino-Funktion eingeht (Schema 7). Der erste Schritt ist hier die „normale“ Oxidation zu den 3*H*-Pyrrolen **A**, die auch als Azafulvalene betrachtet werden können, welche isoelektronisch zu den bekannten 4*H*-Imidazolen<sup>[40]</sup> sind. Durch einen darauffolgenden Oxidationsschritt bildet sich dann das Radikal-Kation **B**, welches aus dem sekundären Amin am Pyrrol-Gerüst erhalten wird. Diesen Verbindungen wird eine relativ starke Acidität zugesprochen<sup>[41]</sup>, woraus sich als Konsequenz, auf Grund einer Deprotonierung, das Aminyl-Radikal **C** bilden würde. Dieses Radikal ist letztlich dazu in der Lage, den angebundenen aromatischen Ring zu substituieren, um über das Intermediat **D** dann schließlich zum Endprodukt **E** zu führen.



**Schema 7:** Vermuteter Mechanismus für die Bildung der 3*H*-Pyrrolo[3,4-*b*]chinoxaline **E**.

Kinetische Untersuchungen zu Cyclisierungsreaktionen von Aminyl-Radikal-Kationen haben aufgedeckt, dass diese viel schneller vonstattengehen als die der entsprechenden neutralen Radikale.<sup>[42]</sup> Der Mechanismus, in dem die Schlüsselintermediate Aminyl-Radikale oder Aminyl-Radikal-Kationen sind, wird durch folgende experimentelle Fakten gestützt:

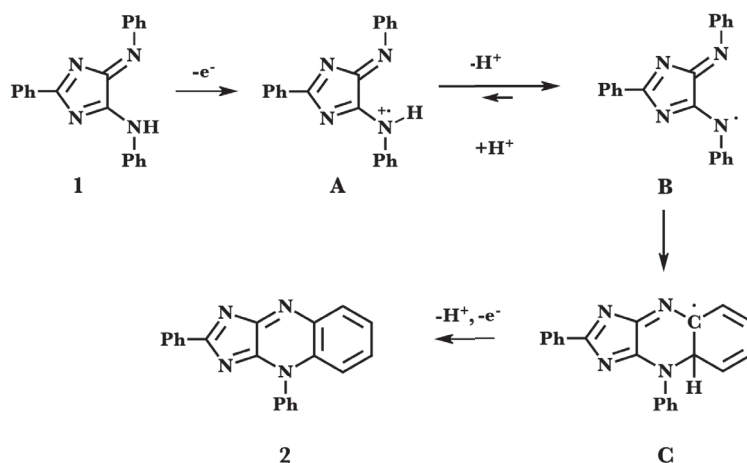
Aniline können generell leicht oxidiert werden. Die dadurch gebildeten Amin-Radikal-Kationen tendieren dazu, schnell zu deprotonieren. Aryl-substituierte Aminyl-Radikale sind relativ stabil und gehen unter geeigneten Reaktionsbedingungen aromatische Substitutionsreaktionen ein.<sup>[43]</sup>

Andere Autoren vermuten, dass Aminyl-Kationen, die durch einen oxidativen Prozess gebildet wurden, eine finale intramolekulare Cyclisierungsreaktion mit dem angebundenen aromatischen Ring eingehen.<sup>[44]</sup> Obwohl einige Methoden für die Generierung von Aminyl-Radikalen in der Literatur beschrieben sind<sup>[45]</sup>, gibt es zu den Reaktionen von Stickstoff-zentrierten Radikalen weit weniger Untersuchungen als zu den analogen Kohlenstoffspezies. Dazu kommt, dass nur

wenige Daten für intramolekulare Cyclisierungsreaktionen mit Aminyl-Radikalen bzw. Aminyl-Radikal-Kationen existieren<sup>[42b]</sup>, unter denen die Hoffmann-Löffler-Freytag Reaktion die älteste bekannte Reaktion ist und Aminium-Kation-Radikale als Schlüsselintermediate beinhaltet.<sup>[46]</sup>

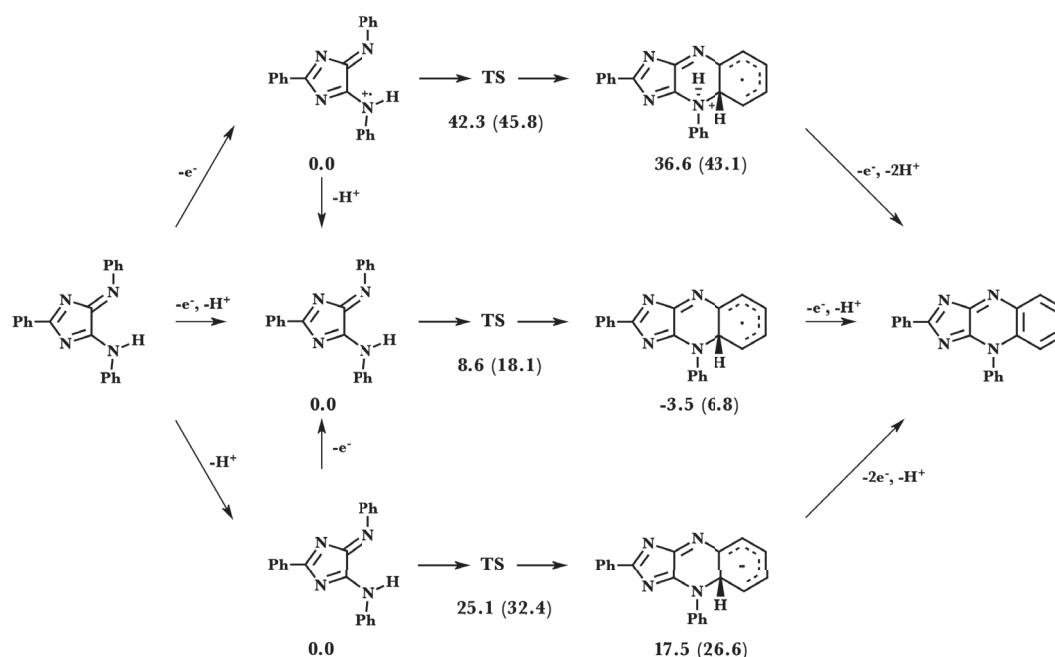
Diese sogenannten *ortho*-Anellierungsreaktionen wurden somit ein wichtiger Bestandteil weiterer Untersuchungen in der Arbeitsgruppe BECKERT. Bei Derivatisierungsreaktionen an weiteren Verbindungen mit Amino-Imino-Substrukturen, den 4*H*-Imidazolen **1**, wurde häufig die Bildung gelber, blau fluoreszierender Nebenprodukte beobachtet. Unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse lag die Vermutung nahe, dass auch hier Anellierungsprozesse die Bildung ringfusionierter Produkte verursachen. Ausgehend von den leicht zugänglichen 4*H*-Imidazolen als Modellsubstanzen, wurde gezielt eine neue Synthese für die tricyclischen Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline **2** entwickelt.<sup>[8b]</sup> Als optimale Synthesebedingung wurde das System Cer(IV)ammoniumnitrat/Kaliumcarbonat/Acetonitril ermittelt. Die Struktur der neuartigen Tricyclen ist mittels der gängigen Analysenmethoden belegt. Die Verbindungen sind an der Luft stabil, gut löslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln, zeichnen sich durch eine starke blaue Fluoreszenz aus und zeigen Eigenschaften zweistufiger Redoxsysteme. Durch diese Eigenschaften werden die Verbindungen als multifunktionelle Farbstoffe interessant.

Basierend auf den bisherigen Erfahrungen und gestützt auf DFT-Berechnungen, wurde für die Bildung der 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline **2** analog zu den 3*H*-Pyrrolo[3,4-*b*]chinoxalinen folgender Reaktionsmechanismus postuliert (Schema 8). Einleitender Schritt der Sequenz ist die Abstraktion eines Elektrons unter Bildung des Radikal-Kations **A**, das aus der sekundären Amino-Funktion erhalten wird. Analog zu den im vorherigen Fall aufgeführten Erörterungen sollte eine rasche Deprotonierung, auf Grund der relativ starken Acidität dieser Verbindungen, zum Aminyl-Radikal **B** führen. Dieses ist in der Lage, den gebundenen aromatischen Ring intramolekular anzugreifen und ergibt somit das Endprodukt **2** aus der Zwischenstufe **C**.



**Schema 8:** Vorgeschlagener Mechanismus für den *ortho*-Ringanellierungsprozess

Um den angegebenen Mechanismus der Ringschlussreaktion weiter zu untersuchen, wurden quantenchemische Simulationen in der Gasphase mit Hilfe der Programmpakete GAUSSIAN 03<sup>[47]</sup> Turbomole<sup>[48]</sup> durchgeführt. Mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) (Gaussian 03: B3LYP/6-311+G(d,p); Turbomole: B2PLYP-D<sup>[49]</sup>/def2-TZVP<sup>[50]</sup> und B3LYP/6-311+G(d,p)) wurden Gleichgewichtsstrukturen, deren Energie sowie Nullpunkts-Korrekturen (Schwingungsgrundzustand) berechnet. Aus den vorstellbaren Mechanismen, die mit den Reaktionsbedingungen (Anwesenheit einer Base und eines Oxidationsmittels bei Raumtemperatur) vereinbar sind, wurden drei mögliche Wege für die Cyclisierungsreaktion bei den Berechnungen berücksichtigt. (Schema 9) Findet die Oxidation als erstes statt, so wird ein Radikal-Kation gebildet, welches entweder den Ringschluss eingehen oder durch Deprotonierung das entsprechende neutrale Radikal ergeben kann. Alternativ kann auch das neutrale Radikal innerhalb eines Schrittes direkt durch die oxidative Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms gebildet werden, welches in der Folge die Cyclisierung einget. Ein dritter möglicher Weg beinhaltet die Deprotonierung durch die vorhandene Base, wodurch eine anionische Ringschlussreaktion erfolgen könnte.



**Schema 9:** Überblick über die drei möglichen Mechanismen der Cyclisierung untersucht mittels DFT-Berechnungen. Relative Energien [kcal/mol] auf dem B2-PLYP-D/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(d,p)-Level. Werte in Klammern beziehen sich auf B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)-Rechnungen.

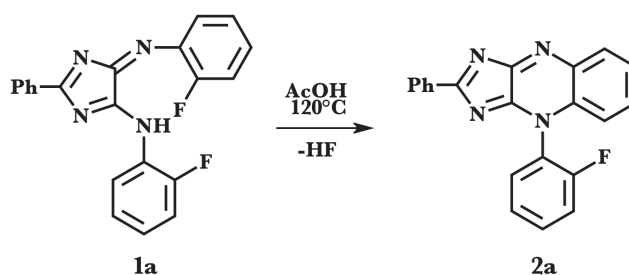
Den Berechnungen zufolge wäre der radikalische Weg am wahrscheinlichsten, da er die geringste Aktivierungsenergie mit 8,6 kcal/mol besitzt, gefolgt von dem anionischen Mechanismus ( $E_A = 25,1$  kcal/mol) und dem kationischen Weg ( $E_A = 42,3$  kcal/mol). Auch auf Grund der

ausgeprägten Exothermie [-12,1 (-11,3) kcal/mol] scheint die radikalische Cyclisierung die bevorzugte Weise der Ringbildung zu sein. Der kationische Weg weist neben dem energiereichen Übergangszustand auch eine fehlende Resonanzstabilität auf, die durch das vierfach koordinierte Stickstoffatom in diesen Strukturen hervorgerufen wird. Der anionische Ringschluss erscheint trotz der moderaten Energiebarriere eher unwahrscheinlich, da zur Deprotonierung eine stärkere Base benötigt werden würde als die, die in der Reaktionsmischung vorliegt. Unter Betrachtung der bereits bei den 3*H*-Pyrrolo[3,4-*b*]chinoxalinen angeführten Erörterungen bezüglich der Acidität von Stickstoff enthaltenden Radikal-Kationen im Vergleich zu den neutralen aromatischen Aminen<sup>[51]</sup>, erscheint die Idee von einem radikalischen Mechanismus, der über eine schrittweise initiiierende Oxidation zum Radikal-Kation und anschließende Deprotonierung zum Radikal führt, besonders attraktiv. Diese Resultate decken sich ebenso mit den experimentellen Befunden: so ist ein Oxidationsmittel zur Elektronenabstraktion notwendig und auch die durch Einsatz einer Base beobachtbare Reaktionsbeschleunigung steht damit im Einklang. Ein weiteres Indiz ist die Tatsache, dass bei den elektronenreichen 4*H*-Imidazolen die Reaktion sehr schnell abläuft, während bei den elektronenarmen 4*H*-Imidazolen eine thermische Aktivierung notwendig ist.

Die *ortho*-Anellierung wurde auch erfolgreich auf analoge Systeme, wie z.B. die 2,5-Diaryl-amino-3,6-arylimino-3,6-dihydropyrazine, angewendet. Dadurch konnten die, wegen ihrer Stabilität und der hohen Fluoreszenz-Quantenausbeuten für die Materialwissenschaften interessanten, 5,12-Bis-Aryl-5,12-dihydro[5,6,7,12,13,14]hexaazapentacene (Fluorubine) nunmehr leichter zugänglich gemacht werden.

### 3. Zu Synthese und Eigenschaften der fluorsubstituierten 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline

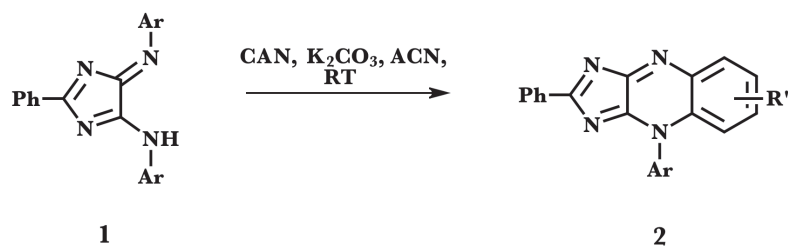
Bei Derivatisierungsreaktionen an den 5-Arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazolen **1**, wurde häufig die Bildung gelber, blau fluoreszierender, Nebenprodukte beobachtet. Aufgrund vorangegangener Untersuchungen zu den 1*H*-Pyrrolen<sup>[39]</sup>, bei denen eine unerwartete Ringanellierungsreaktion auftrat, lag auch hier die Vermutung nahe, dass solche Prozesse die Bildung cyclischer Produkte verursachen. Am Beispiel des *ortho*-Fluor-Derivats **1a** ist dies das erste Mal untersucht worden. Das *ortho*-Fluoratom sollte in der Lage sein, eine intramolekulare Substitution einzugehen, die zu den Tricyclen des Typs **2** führen. Da zunächst fälschlicherweise angenommen wurde, dass es sich hierbei um eine intramolekulare nucleophile Aromatensubstitution handelt, wurde versucht, den Ringschlussprozess durch Deprotonierung des 4*H*-Imidazols zu forcieren. Das tief violett gefärbte Anion<sup>[9a,9b]</sup> von **1a** erwies sich jedoch als stabil gegenüber allen durchgeführten Cyclisierungsversuchen. Erst beim Erhitzen des 4*H*-Imidazols in konzentrierter Essigsäure, bildete sich das Derivat **2a** in etwa 20% Ausbeute (Schema 10). Als Erklärung sei hier auf den Fakt verwiesen, dass die Protonierung am exocyclischen Azastickstoff stattfindet<sup>[9c]</sup> dessen Akzeptorstärke zunimmt und somit die Substitution erleichtert. Weitere Versuche diese Ringanellierungsreaktion zu optimieren blieben erfolglos. In allen Fällen wurden komplexe Mischungen von Zersetzungsprodukten des Ausgangsstoffs erhalten.



**Schema 10:** Cyclisierung von *ortho*-fluorsubstituierten 4*H*-Imidazolen.

Die vorangegangenen Untersuchungen im Bereich der *ortho*-Anellierungsreaktionen legten nahe, die oxidative Cyclisierung nun auch auf die 4*H*-Imidazole zu übertragen und den Ringschluss mit Hilfe eines Oxidationsmittels hervorzurufen. So wurde die Synthese für die tricyclischen Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline vom Typ **2** entwickelt. Als Optimum für deren Darstellung konnte das System Cer(IV)ammoniumnitrat/Kaliumcarbonat/Acetonitril ermittelt werden. Unter diesen Reaktionsbedingungen erhält man die gelben tricyclischen Produkte in guten Ausbeuten (bis zu

90%). Es wurden bereits eine Reihe neuer 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline mit Hilfe dieser Methode hergestellt und charakterisiert.<sup>[8b]</sup> Die Verbindungen sind an der Luft weitgehend stabil, gut löslich in gängigen Lösungsmitteln, zeichnen sich durch eine starke blau-grüne Fluoreszenz aus und zeigen Eigenschaften zweistufiger Redoxsysteme. Die Struktur der neuartigen Tricyclen ist mittels Elementaranalyse, MS, NMR-Spektroskopie und zusätzlich mit Kristallstrukturanalyse belegt. So konnte die oxidative *ortho*-Anellierung als eine neue leistungsfähige Cyclisierungsmethode etabliert werden. (Schema 11) Sie ist durch sterische Effekte zu beeinflussen und darüber hinaus auch sensibel gegenüber Donor- und Akzeptorsubstituenten an den Aryl-Resten. Das zeigt sich darin, dass die Ausbeute bei elektronenziehenden Substituenten deutlich niedriger ist als bei Derivaten mit elektronenschiebenden Substituenten. Dieser Befund stützt wiederum die Annahme, dass die Reaktion über einen radikalischen Mechanismus verläuft.



**Schema 11:** Oxidation der 4*H*-Imidazole unter optimierten Bedingungen

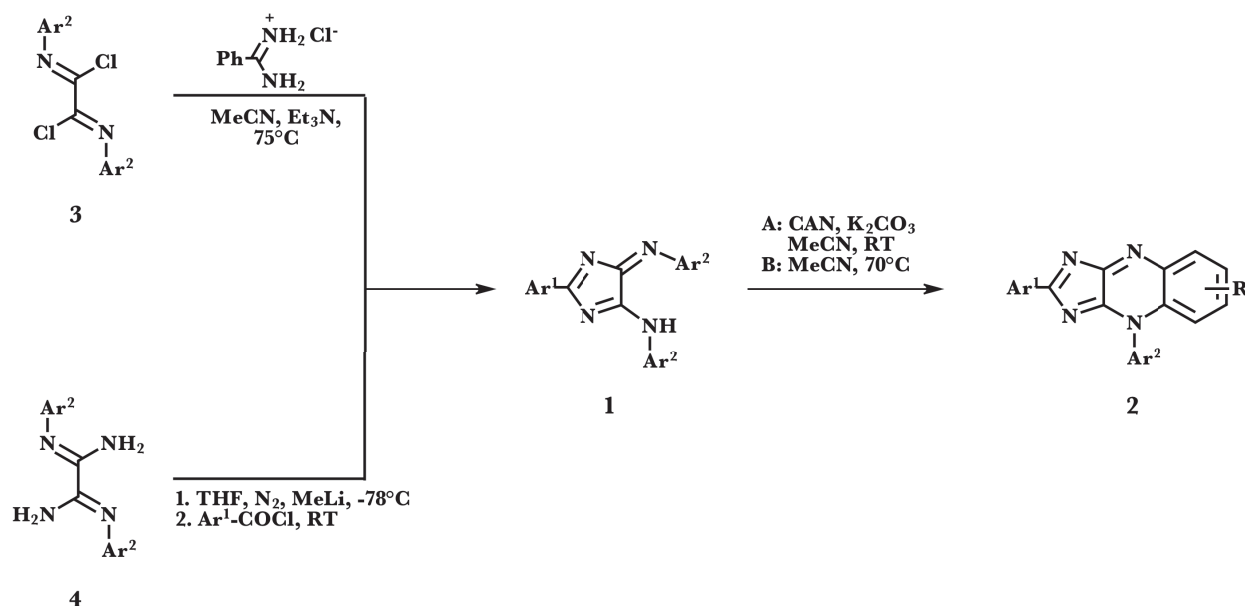
Bei der Synthese der 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline wird das Substituentenmuster immer durch das der Ausgangsstoffe determiniert - nachträgliche Modifizierungen sind bislang nicht möglich. Die funktionellen Gruppen müssen durch die Vorstufen, beginnend bei den *Bis*-Imidoylchloriden **3** bzw. den Oxalamidinen **4** (Schema 12), eingeführt werden. Diese These wird durch Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit gestützt. So brachte die nachträgliche Halogenierung der Imidazochinoxaline (z.B. elementares Brom, NBS,  $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$ ) kein Ergebnis. (siehe Kapitel 4.1., S. 32)

Bei näherer Betrachtung der spektroskopischen Eigenschaften der Imidazochinoxaline, fiel bei einer Gruppe von Derivaten eine Besonderheit auf. So zeigten Verbindungen, die Fluor als starken Akzeptor enthielten, gegenüber den bisher dargestellten Derivaten ein abweichendes Verhalten in ihren Absorptions- und Emissionseigenschaften.<sup>[8b]</sup> Auf Grund der hohen Elektronegativität und dem kleinen van-der-Waals-Radius der Fluoratome, führt die Substitution von Wasserstoff durch Fluor in organischen Verbindungen oft zu weitreichenden Änderungen in deren chemischen Verhalten. Generell ist die Einführung von Fluor in organische Farbstoffe

erstrebenswert, da bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Fluoreszenz oder Lichtechtheit, verstärkt oder verbessert werden.<sup>[52]</sup> Im Zusammenhang mit den Beobachtungen zu dem spektroskopischen Verhalten der Fluorderivate war es im Rahmen der Entwicklung neuer funktioneller Fluorophore von besonderem Interesse Fluoratome, in das System der 4*H*-Imidazochinoxaline einzuführen und deren Auswirkung zu betrachten. Dazu wurden drei ausgewählte Fluorderivate dargestellt, um den Einfluss der stark elektronenziehenden Substituenten genauer zu untersuchen.

### 3.1. Synthese ausgewählter Fluorderivate

Die Darstellung der partiell fluorierten 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline erfolgte zunächst über die Synthese der entsprechenden 4*H*-Imidazole **1c-g**. Diese wurden wie üblich mittels der Cyclisierungsreaktion der *Bis*-Imidoylechloride **3** mit Benzamidin-Hydrochlorid erhalten.<sup>[9c]</sup> Eine Ausnahme bildete die Verbindung **1h**, die in Position 2 den fluorierten Arylring trägt. Dieses Derivat wurde mittels einer Kondensationsreaktion von Perfluorbenzoylchlorid mit dem entsprechenden Oxalamidin **4**<sup>[8b]</sup> erhalten. Die Ringschlussreaktion zu den Imidazochinoxalinen **2** wurde nach den Bedingungen der oxidativen *ortho*-Anellierung (CAN, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeCN) bei Raumtemperatur durchgeführt.



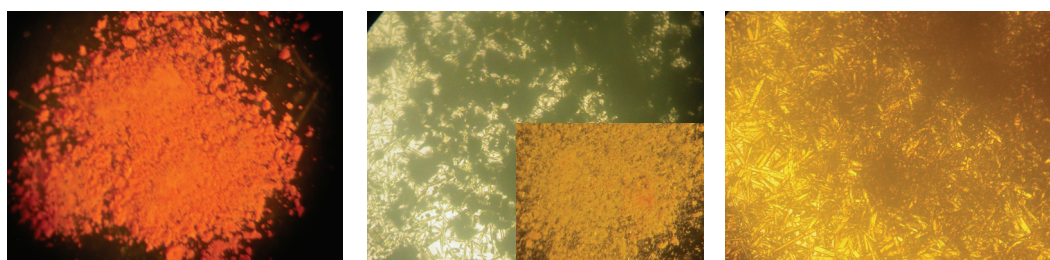
**Schema 12:** Synthese der fluorsubstituierten 4*H*-Imidazole **1** und deren Cyclisierung zu den 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxalinen **2**; Derivat **2b** wurde zu Vergleichszwecken synthetisiert<sup>[8b]</sup>.



<b>1</b>	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	<b>2</b>	R
<b>b</b>	Ph	4-tolyl	<b>b</b>	8-Me
<b>c</b>	Ph	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>c</b>	10-F
<b>d</b>	Ph	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>d</b>	8-CF <sub>3</sub>
<b>e</b>	Ph	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>e</b>	9-CF <sub>3</sub>
<b>f</b>	Ph	2,4-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<b>f</b>	8,10-(F) <sub>2</sub>
<b>g</b>	Ph	2,3,4,5,6-F <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	<b>g</b>	7,8,9,10-(F) <sub>4</sub>
<b>h</b>	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	4-tolyl	<b>h</b>	8-Me

**Tab. 1:** Substitutionsmuster der 4*H*-Imidazole **1** und der 4*H*-Imidazochinoxaline **2**.

Bei der Verbindung **1g** hingegen konnte der Weg über die oxidative Annelierungssequenz nicht genutzt werden, da der für die Cyclisierung verantwortliche Arylrest in der *ortho*-Position anstelle des benötigten Wasserstoffatoms ein Fluoratom trägt. In diesem Fall wurde der Ringschluss über eine nucleophile aromatische Substitution realisiert, welche mit einer Eliminierung von Fluorwasserstoff einhergeht. Die Reaktionsbedingungen für diesen Schritt gestalteten sich sehr einfach. Das 4*H*-Imidazol wurde in Acetonitril bis zur vollständigen Umsetzung auf 70 °C erhitzt (Schema 12). Diese Umwandlung konnte, wie in Abbildung 2 gezeigt, bei der Schmelzpunktbestimmung von **1g** unter dem Mikroskop beobachtet werden und zeichnete sich durch die Bildung der charakteristischen gelben Kristalle von **2g** aus.



**Abb. 2:** Verlauf der Umwandlung vom 4*H*-Imidazol **1g** (links) in das Imidazochinoxalin **2g** bei der Schmelzpunktbestimmung; beginnend bei 190°C (Mitte) und vollständige Umsetzung bei 240°C (rechts).

Im Vergleich zu den 4*H*-Imidazolen in denen andere Substituenten zugegen sind, benötigt die Cyclisierungsreaktion der elektronenarmen fluorsubstituierte Derivate **1** längere Reaktionszeiten und bringt geringere Ausbeuten (10-32%) mit sich. Diese Beobachtungen decken sich mit dem, in vorangegangenen Arbeiten postulierten, radikalischen Reaktionsmechanismus.<sup>[8b]</sup> Die erhaltenen Imidazochinoxaline **2f-h** sind, wie die bereits im Vorfeld dargestellten Derivate **2c-e**, gelbe kristalline Verbindungen, die in Lösung eine blau-grüne Fluoreszenz aufweisen. Darüber



hinaus konnte bei einigen Verbindungen eine schwache grüne Festkörperfluoreszenz detektiert werden.

### 3.2. Spektroskopische Eigenschaften und ergänzende DFT-Berechnungen

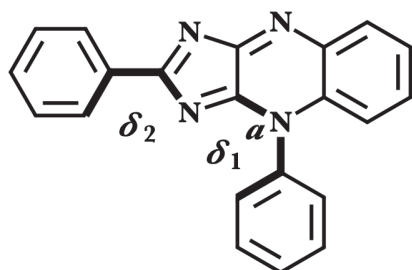
Der Fokus dieser Studie zu den Fluorderivaten, lag auf der Untersuchung des Einflusses der Fluoratome (Anzahl und Position) auf die spektroskopischen Eigenschaften (Absorption/Emission) der resultierenden Fluorophore des Typs **2**. Dazu wurden zunächst die Daten der Absorption und der Emission der dargestellten Fluorderivate (Tab. 2) betrachtet, um eventuell Rückschlüsse auf die Auswirkungen ziehen zu können. Dabei zeigte sich, dass die Absorptionsmaxima der Fluorderivate **2c-h** im UV/Vis-Spektrum, im Vergleich zu der Referenzsubstanz **2b**<sup>1</sup>, leicht zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben sind. Nur Derivat **2g**, welches die höchste Anzahl an Fluoratomen besitzt, zeigt eine leichte bathochrome Verschiebung seiner UV/Vis-Absorption. Die stärkste hypsochrome Verschiebung (0,04 eV;  $\Delta\lambda = 14$  nm) wurde für das Derivat **2h** gemessen. Die Emissionsmaxima der Fluoreszenzspektren hingegen sind durchgehend zu längeren Wellenlängen hin verschoben, bei denen Derivat **2g** die stärkste Verschiebung (0,02 eV;  $\Delta\lambda = 23$  nm verglichen mit **2b**) aufweist. Das Emissionsmaximum für Derivat **2h**, welches den perfluorierten Phenylring in Position 2 trägt, ist jedoch als einziges zu kürzeren Wellenlängen verschoben (0,08 eV;  $\Delta\lambda = 13$  nm). Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Position der Fluorsubstitution (**2h**) als auch die Anzahl der Fluoratome (**2g**) im Molekül scheinbar einen großen Einfluss auf das spektroskopische Verhalten der Verbindungen haben. Daraufhin wurden quantenchemische Methoden angewendet, um die Natur der elektronischen Übergänge der Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie den Ursprung der Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden unter Berücksichtigung des Substitutionsmusters zu deuten. Dazu wurde der elektronische Grundzustand der Farbstoffe **2b**, **2f**, **2g** und **2h** mittels der Dichtefunktionstheorie (DFT) unter

<b>2</b>	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] in CHCl <sub>3</sub>	$\lambda_{\text{fl}}$ [nm] in CHCl <sub>3</sub>
<b>b</b>	385	488
<b>c</b>	-	496
<b>d</b>	380	503
<b>e</b>	378	492
<b>f</b>	380	489,5
<b>g</b>	388	511
<b>h</b>	371	475

**Tab. 2:** Absorptions- und Emissionsdaten der fluorsubstituierten Derivate **2c-h**.

<sup>1</sup> Die Verbindung **2b** wurde als Referenzsubstanz ausgewählt, da sie als erstes vollständig charakterisiert ist und durch die Toly-Substituenten im Vergleich zu anderen Derivaten eine verbesserte Löslichkeit mit sich bringt.<sup>[8b]</sup>

Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP<sup>[54]</sup> und dem 6-31G(d,p) doppel- $\zeta$  Basissatz<sup>[55]</sup>, mit Anwendung des Gaussian 09 Programmpakets<sup>[47]</sup>, optimiert. Der Einfluss des Lösungsmittels (Chloroform:  $\Sigma = 4.7113$ ,  $n = 1.445$ ) wurde über ein polarisierbares Kontinuummodell (IEFPCM)<sup>[56]</sup> berücksichtigt. Die erhaltenen Gleichgewichts-geometrien der vier Imidazochinoxaline sind sehr ähnlich. Die bedeutendsten Abweichungen können dabei auf die zwei Diederwinkel  $\delta_1$  und  $\delta_2$  reduziert werden.  $\delta_1$  bezeichnet die Torsion des Toly- bzw. der fluorsubstituierten Phenylringe, die an das Chinoxalin-Fragment gebunden sind, wohingegen  $\delta_2$  die Torsion des Rings hinsichtlich des 4*H*-Imidazols beschreibt. In Abbildung 3 sind diese zwei Winkel illustriert und Tabelle 3 enthält die Werte der Winkel in den optimierten Geometrien des Grundzustands für die Farbstoffe **2b**, **2f**, **2g** und **2h**. Während man für die Grundzustandsstrukturen eine orthogonale Anordnung in Position 5 erkennt, kommt es bei einer Substitution (**2f**, **2g**) zu einer Torsion von 10° bis 16°. Auch in Position 2 erfährt die planare Ausgangsstruktur eine deutliche Torsion (34°), wenn man den Phenylring mit dem pentafluorsubstituierten Ring (**2h**) substituiert.



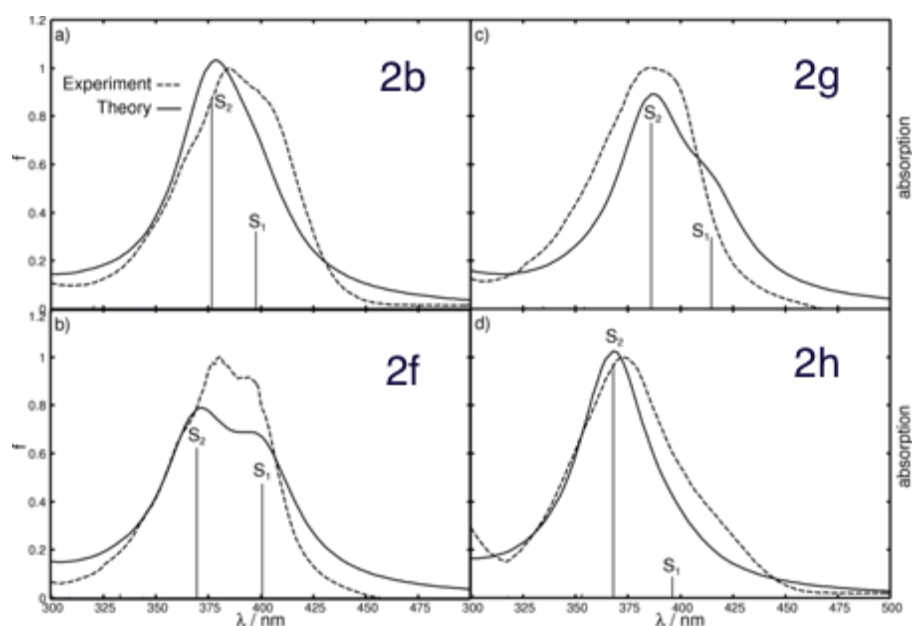
**Abb. 3:** Dihedrale Winkel  $\delta_1$  und  $\delta_2$ .

Grundzustand (S <sub>0</sub> ) Gleichgewichtsstruktur			Erster angeregter Zustand (S <sub>1</sub> ) Gleichgewichtsstruktur		
	δ <sub>1</sub> [°]	δ <sub>2</sub> [°]		δ <sub>1</sub> [°]	δ <sub>2</sub> [°]
<b>2b</b>	89.5	0.0	<b>2b</b>	89.7	0.0
<b>2b'</b>	-	0.0	<b>2b'</b>	-	0.0
<b>2f</b>	79.9	0.2	<b>2f</b>	66.0	-1.3
<b>2g</b>	105.8	0.1	<b>2g</b>	112.9	1.5
<b>2h</b>	90.2	-33.7	<b>2h</b>	89.7	0.0

**Tab. 3:** Wichtigste Abweichungen in der Geometrie;  $\alpha$ ,  $\delta_1$  und  $\delta_2$  der Derivate **2b**, **2f**, **2g** und **2h** im Singulett-Grundzustand (Absorption) und dem ersten angeregten Singulett-Zustand (Fluoreszenz) erhalten aus dem (TD-)B3LYP/6-31G(d,p) Berechnungsniveau.

Um die photophysikalischen Eigenschaften für diese Klasse von Farbstoffen im Detail zu untersuchen und um den Ursprung der Verschiebungen in den Absorptions- und Emissionsspektren zu ermitteln, wurden zeitabhängige DFT-Berechnungen (TDDFT)<sup>[57]</sup> unter Verwendung desselben Austausch-Korrelation-Funktional und desselben Basissatzes für die vier Derivate durchgeführt. Auch in diesem Fall wurden Lösungsmittelleffekte für die Eigenschaften des angeregten Zustands mit einbezogen. Die Theorie stimmt dabei mit der experimentellen Absorptionsbande sehr gut überein (Abb. 4; Tab. 4). Die quantenchemischen Rechnungen

ordnen UV/Vis-Absorptionsbanden dieser Farbstoffe Anregungen in die  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände zu. Die stärkere Anregung in den  $S_2$  (höhere Oszillationsstärke) kann der Hauptabsorptionsbande und der weniger intensive  $S_1$  der rot-verschobenen Schulter im experimentellen Spektrum zugeteilt werden. Die Veränderung des Substitutionsmusters von **2b** zu **2h** führt zu einer leichten hypsochromen Verschiebung des  $S_2$ -Zustands von 0,08 eV verglichen mit **2b**. Die Ursache dafür korreliert mit  $\delta_2$ , weil die Substitution mit Fluor eine Verdrillung des Phenyl-Fragments zum 4*H*-Imidazol verursacht. Die beiden Zustände  $S_1$  und  $S_2$  weisen hauptsächlich zwei Übergänge auf (HOMO $\rightarrow$ LUMO und HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO), wobei der HOMO<sup>3</sup>/LUMO<sup>4</sup>-Übergang auf eine lokale Anregung des  $\pi\pi^*$ -Systems hinweist. Aufgrund der Veränderungen von  $\delta_2$  wird die Interaktion zwischen den jeweiligen  $\pi$ -Systemen verringert. Dieser Sachverhalt führt dazu, dass die Anregungsenergie ansteigt. Eine Beteiligung des Arylrings in Position 5 am Absorptionsprozess konnte mittels TDDFT-Simulationen für die Modell-Verbindung **2b'**, bei der der Tolyrings durch eine Methylgruppe ersetzt wurde, ausgeschlossen werden.



**Abb. 4:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (schwarze Linie) Absorptionsspektren der Derivate **2b**, **2f**, **2g** und **2h** in Chloroform. Die berechneten Oszillatorstärken sind mit schwarzen Strichen dargestellt. Eine Lorentz-Funktion mit einem „full-width at half maximum“ (FWHM) von 20 nm wurde angewendet um die Übergänge im simulierten Spektrum zu verbreitern.

<sup>2</sup> Der HOMO-1/LUMO-Übergang stellt einen leichten „charge transfer“-Charakter dar!

<sup>3</sup> Die zwei bindenden  $\pi$ -Orbitale (HOMO und HOMO-1) sind auf dem Imidazochinoxalin-Fragment lokalisiert. (s. Tab. 4a, Anhang, S. 74)

<sup>4</sup> Das antibindende  $\pi^*$ -Orbital (LUMO) delokalisiert über die gesamte 2-Phenyl-4*H*-imidazochinoxalin-Struktur. (s. Tab. 4a, Anhang S. 74)

Absorption								
	Zustand	Übergang	Gewicht	$\Delta E$ / eV	$\lambda$ / nm	$f$	$\lambda_{\text{exp}}$ / nm	$\Delta \Delta E_{\text{exp}}$ / eV
<b>2b</b>	S <sub>1</sub>	HOMO → LUMO	61	3.12	398	0.3223	403	+0.04
		HOMO-1 → LUMO	37					
	S <sub>2</sub>	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	59 38	3.29	377	0.8605	385	+0.10
<b>2b'</b>	S <sub>1</sub>	HOMO → LUMO	62	3.13	396	0.3266	-	-
		HOMO-1 → LUMO	36					
	S <sub>2</sub>	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	61 37	3.31	375	0.8588	-	-
<b>2f</b>	S <sub>1</sub>	HOMO → LUMO	80	3.09	401	0.4743	394	-0.06
		HOMO-1 → LUMO	18					
	S <sub>2</sub>	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO	78 19	3.36	369	0.6242	380	+0.10
<b>2g</b>	S <sub>1</sub>	HOMO → LUMO	64	2.99	415	0.2983	395	-0.15
		HOMO-1 → LUMO	34					
	S <sub>2</sub>	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO	63 35	3.21	386	0.7736	388	+0.01
<b>2h</b>	S <sub>1</sub>	HOMO-1 → LUMO	55	3.13	396	0.0875	405	+0.07
		HOMO → LUMO	42					
	S <sub>2</sub>	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	56 41	3.37	368	0.9728	371	+0.03
Fluoreszenz								
	Zustand	Übergang	Gewicht	$\Delta E$ / eV	$\lambda$ / nm	$f$	$\lambda_{\text{exp}}$ / nm	$\Delta \Delta E_{\text{exp}}$ / eV
<b>2b</b>	S <sub>1</sub>	LUMO → HOMO LUMO → HOMO-1	86 11	2.57	482	0.2722	488	+0.03
<b>2b'</b>	S <sub>1</sub>	LUMO → HOMO LUMO → HOMO-1	87 11	2.60	477	0.2838	-	-
<b>2f</b>	S <sub>1</sub>	LUMO → HOMO LUMO → HOMO-1	87 10	2.51	493	0.2743	490	-0.02
<b>2g</b>	S <sub>1</sub>	LUMO → HOMO LUMO → HOMO-1	85 12	2.42	513	0.2384	511	-0.01
<b>2h</b>	S <sub>1</sub>	LUMO → HOMO LUMO → HOMO-1	87 10	2.54	489	0.1831	475	-0.07

**Tab. 4:** Berechnete Absorptions-/Emissionseigenschaften vom ersten angeregten Singulett-Zustand S<sub>1</sub>. Hauptbeiträge zu der Wellenfunktion (Gewicht), vertikalen (Absorption) oder adiabatischen (Emission) Anregungsenergien ( $\Delta E$  in eV), Wellenlänge ( $\lambda$  in nm), Oszillatorstärke ( $f$ ), experimentelle Anteile ( $\lambda_{\text{exp}}$  in nm) und Abweichungen von den experimentellen Werten ( $\Delta \Delta E_{\text{exp}}$ ).

Zur Untersuchung des Substitutionsmustereinflusses auf die Fluoreszenzwellenlänge, musste zunächst die Gleichgewichtsgeometrie des ersten angeregten Zustands auf TDDFT-Niveau optimiert werden. Analog zu den Grundzustandsgeometrien sind die  $S_1$ -Gleichgewichtsstrukturen für alle Farbstoffe sehr ähnlich. Die weitreichendsten Veränderungen sind in Tabelle 3 dargestellt. Während für  $\delta_1$  nur geringfügige Abweichungen im Vergleich zum Grundzustand zu beobachten sind, zeigt sich für Derivat **2h** eine Planarisierung in  $\delta_2$ . Die angeregten Zustände in den vollständig optimierten  $S_1$ -Geometrien wurden innerhalb der adiabatischen Annäherung erneut berechnet. Im Gegensatz zum Grundzustand wird der  $S_1$  in seiner Gleichgewichtsstruktur durch einen einzigen Übergang vom HOMO zum LUMO dominiert (Tab. 4). Auch im Hinblick auf die Fluoreszenz stimmen die experimentellen und die berechneten Daten sehr gut überein. Basierend auf diesen Ergebnissen kann der Ursprung der beobachteten experimentellen Verschiebungen festgelegt werden. Ein Vergleich der Fluoreszenzennergien von **2b'** mit **2b** schließt auch beim Emissionsprozess eine Beteiligung des Arylrings in Position 5 aus.

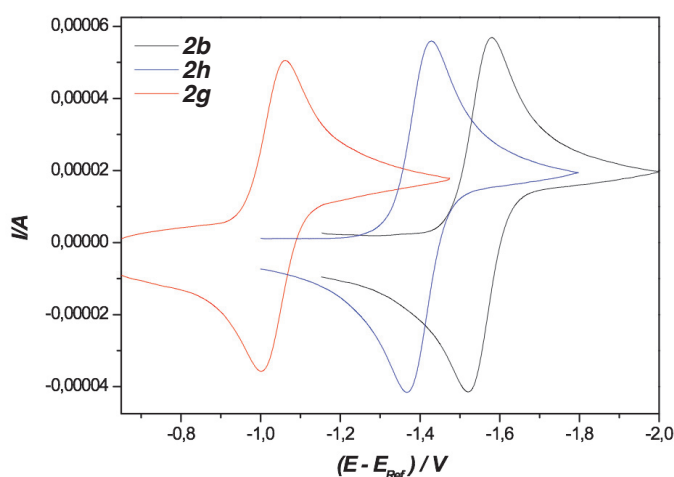
Durch die quantenchemischen Simulationen konnte ein guter Einblick in die physikalischen Eigenschaften der Klasse der Imidazochinoxaline auf molekularer Ebene untersucht und verstanden werden und waren Grundlage für das Entschlüsseln des Ursprungs der beobachteten Verschiebungen in den experimentellen Absorptions- und Emissionsspektren.

### 3.3. Elektrochemische Eigenschaften der Fluorderivate

In vorangegangenen Untersuchungen wurden die Imidazochinoxaline **2** als neue Typen von Merocyaninen präsentiert, die das charakteristische Verhalten von reversiblen mehrstufigen Redoxsystemen zeigen.<sup>[8b]</sup> Aus der Literatur ist bekannt, dass 4*H*-Imidazole **1** mit relativ kleinen Semichinon-Bildungskonstanten zwischen  $10^2$  und  $4 \times 10^3$  in zwei Einelektronenschritten reduziert werden, wobei elektronenziehende Gruppen die negative Ladung stabilisieren und dadurch die Reduktion der Verbindungen erleichtern.<sup>[9]</sup> Diese Erkenntnis führte zu der Frage, ob derselbe Effekt auch bei den ringfusionierten Derivaten **2** auftritt und ob er in gleicher Weise beeinflusst werden kann. Da die Imidazochinoxaline **2** bzw. deren Reduktionsprodukte leicht protoniert werden können (siehe auch Kap. 4.1) war es naheliegend, die elektrochemischen Messungen sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von Protonendonatoren durchzuführen.

Zunächst wurden die cyclovoltammetrischen (CV) Messungen der Verbindungen **2b**, **2h** und **2g** unter aprotischen Bedingungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Reduktion dieser

Verbindungen ebenfalls in zwei gut voneinander getrennten Schritten abläuft. Der erste Prozess ist ein reversibler Einelektronenschritt. In Abbildung 5 ist der starke Effekt der Anzahl der Fluorsubstituenten auf die Halbstufenpotentiale (**2b**:  $E_{1/2} = -1,55$  V, **2h**:  $E_{1/2} = -1,395$  V und **2g**:  $E_{1/2} = -1,03$  V) zu erkennen. Der Diffusionskoeffizient von **2b** und **2h** beträgt ca.  $1,05 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, der von **2g** ist etwas kleiner ( $8,7 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s). Im Fall von **2b** und **2h**, verläuft der erste Reduktionsschritt so schnell, dass bis zu einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 300 V/s eine Peak-Separation von 57-59 mV beobachtet wird. Das entspricht innerhalb der experimentellen Fehlergrenze dem theoretischen Wert für einen ausschließlich diffusionskontrollierten Prozess. Nur **2g** zeigt eine geringfügige Variation der Peak-Separation, die einen Wert von 62 mV bei 300 V/s erreicht.

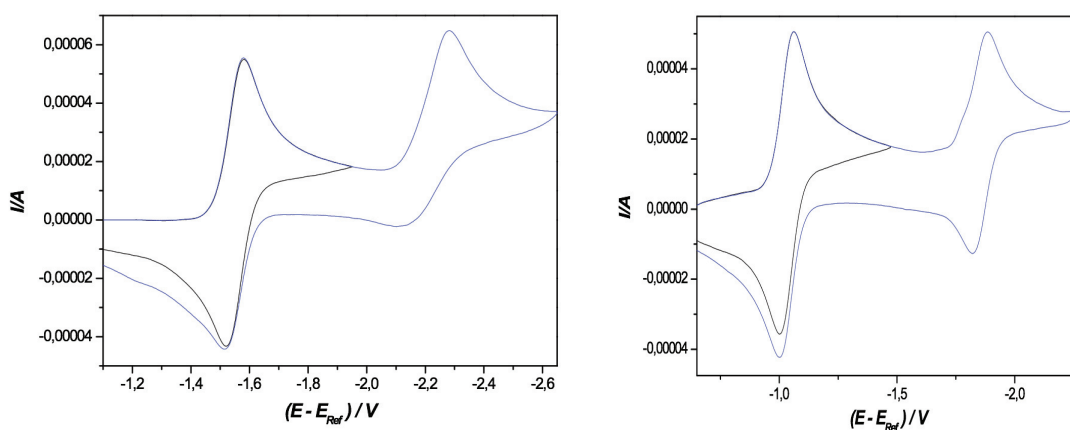


**Abb. 5:** Cyclovoltammetrische Reduktion von **2b**, **2h** und **2g**  
( $c = 1$  mMol/l) unter Verwendung einer Scan-Rate von 10 V/s.

Leider beeinflussen alle Verbindungen die Doppelschichtkapazität der Elektrode, so dass die heterogenen Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe von FT-CV Messungen ermittelt werden mussten. Dabei ergab sich für die heterogene Standardgeschwindigkeitskonstante von **2b** und **2h** ein Wert von 4-6 cm/s und für **2g** ein Wert von 2-3 cm/s. Auch wenn die Geschwindigkeitskonstanten nicht ausreichend zuverlässig bestimmt werden konnten, deuten diese Ergebnisse zumindest darauf hin, dass die Elektronenübertragung im ersten Reduktionsschritt extrem schnell erfolgt. In aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril, in denen die Bildung der Leucoform nicht stattfinden kann, verläuft der zweite Reduktionsprozess in einem Potentialbereich, der in Richtung negativerer Potentiale verschoben ist. Im Fall von **2b** und **2g** verläuft die zweite Reduktion als ein diffusionskontrollierter Einelektronenschritt (Abb. 6), der für **2g** genügend reversibel ist, um ein Halbstufenpotential von etwa  $E_{1/2}^2 = -1,855$  V zu bestimmen.

Im Fall von **2b**, bleibt die Reduktion irreversibel. Interessanterweise hat die Irreversibilität des zweiten Reduktionsschritts nur einen kleinen Effekt auf die Reversibilität des ersten. Dieses Verhalten kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Bildung des Dianions von einer chemisch reversiblen Folgereaktion, einer irreversiblen Zersetzungsreaktion und einem homogenen Elektronentransfer zwischen **2b** und dem Dianion, begleitet wird. Auf der Grundlage dieses Mechanismus konnten die experimentellen CVs durch digitale Simulation über einen weiten Bereich von Potentialänderungsgeschwindigkeiten reproduziert werden.

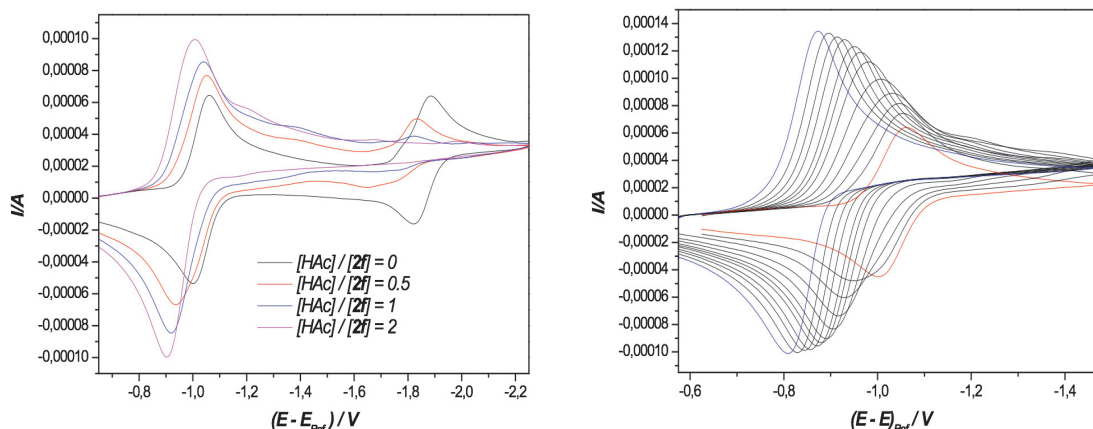
Im Unterschied dazu verläuft die zweite Reduktion von **2h** nicht diffusionskontrolliert, sondern hängt stark von der angewendeten Potentialänderungsgeschwindigkeit ab. Die Zahl der, in diesen Schritt involvierten, Elektronen scheint nämlich zwischen 1 und 2 zu liegen. Eine detailliertere Untersuchung des zugrunde liegenden Mechanismus lag jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.



**Abb. 6:** Stufenweise Reduktion von Imidazochinoxalinen ( $c = 1 \text{ mMol/l}$ ) unter Verwendung einer Scan-Rate von  $10 \text{ V/s}$ ; links: **2b**, rechts: **2g**.

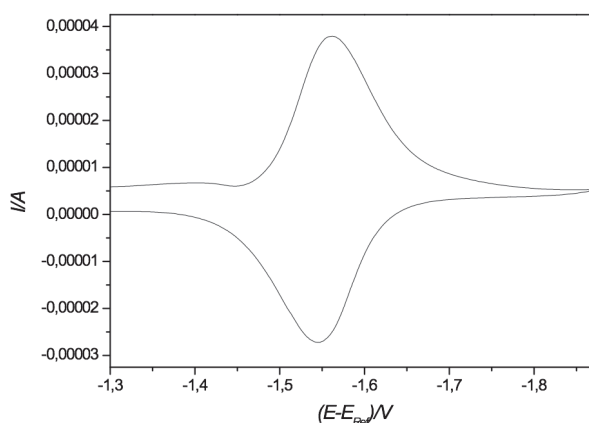
Auf Grund der Tatsache, dass die Imidazochinoxaline **2** leicht protoniert werden (s.o.), wurden CV-Messungen der Derivate **2b**, **2h** und **2g** auch in der Gegenwart von Essigsäure durchgeführt. In Abbildung 7 ist am Beispiel der Verbindung **2g** dargestellt, wie sich die cyclovoltammetrische Reduktion in Gegenwart von Essigsäure verändert. Dabei zeigt sich, dass zunächst der zweite Reduktionsprozess verschwindet, während sich der erste Reduktionsprozess in Richtung positiverer Potentiale verschiebt und in einen Zweielektronenschritt übergeht. Zusätzlich wurden Spektro-Elektrochemische CV-Untersuchungen in einer optisch transparenten Dünnschichtzelle durchgeführt. Abbildung 8 zeigt das typische glockenförmige CV, welches unter diesen Bedingungen für ein reversibles Redox-System wie **2b/2b<sup>-</sup>** zu erwarten ist.





**Abb. 7:** Cyclovoltammetrische Reduktion von **2g** ( $c = 1,624 \text{ mMol/l}$ ; Scan-Rate:  $10 \text{ V/s}$ ); links: in der Gegenwart von Essigsäure; rechts: die Konzentration der Essigsäure ist wie folgt:  $0$  (rote Linie),  $0,525$ ,  $1,05$ ,  $2,1$ ,  $2,6$ ,  $3,5$ ,  $4,35$ ,  $5,22$ ,  $7,0$ ,  $8,7$ ,  $11,3$  und  $15,6 \text{ mMol/l}$  (blaue Linie).

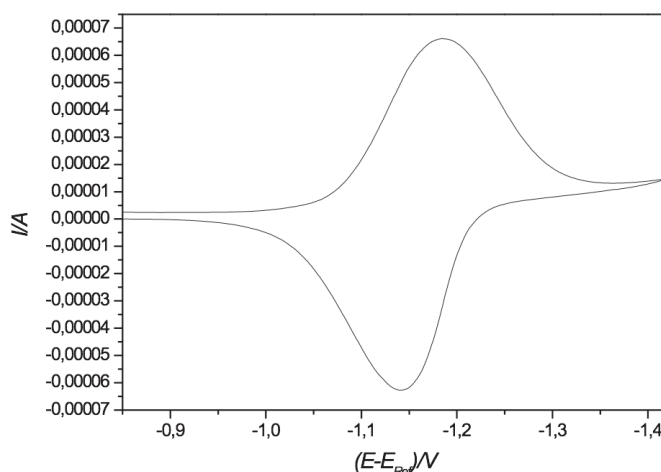
Die Änderungen in den UV-Vis-Spektren, die durch die Redox-Prozesse an der Platin-Netzelektrode initiiert wurden, sind im Anhang in Form von Differenzspektren (bezogen auf das Ausgangsspektrum von **2b**) abgebildet. Es zeigt sich, dass bei der Reduktion nur eine optisch aktive Komponente zu erkennen ist (Abb. 8a-d, siehe Anhang S. 76, 77). In den Differenzspektren, die dem zweiten Reduktionsprozess zugeordnet sind (Abb. 8c und d; siehe Anhang, S. 77), tritt ein isosbestischer Punkt auf, der darauf hindeutet, dass das Radikalanion in einer einfachen Reaktion zu einer weiteren optisch aktiven Spezies reduziert wird. Jedoch kann letzteres (aufgrund der Irreversibilität dieses Prozesses, siehe CV in Abbildung 7, links) nicht einfach das Dianion von **2b** sein. Vielmehr muss es sich um ein aus dem Dianion **2b<sup>-</sup>** gebildetes Folgeprodukt handeln.



**Abb. 8:** Cyclovoltammetrische Reduktion von  $1,7 \text{ mM}$  **2b** in einer optisch transparenten Dünnschicht-Zelle unter Verwendung einer Scan-Rate von  $5 \text{ mV/s}$ .



Wird die Messung in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Essigsäure gemessen (Abb. 9) zeigt sich im Vergleich zu den aprotischen Bedingungen (Abb. 8), dass die Reduktion bei positiveren Potentialen abläuft und in einen Zweielektronenschritt übergeht. Die Differenzspektren (Abb. 9a und b im Anhang, S. 78) deuten daraufhin, dass sich bei der Reduktion nur eine einzige Spezies, die Leuco-Form, bildet.



**Abb. 9:** Cyclovoltammetrische Reduktion von 1,7 mM **2b** in der Gegenwart von 17 mM Essigsäure. Das CV wurde in einer optisch transparenten Dünnschicht-Zelle gemessen bei einer Scan-Rate von 5 mV/s.

Verglichen mit anderen Systemen mit denen sich unsere Arbeitsgruppe befasst hat, wie den 4*H*-Imidazolen<sup>[9d,f]</sup> (s.o.) oder auch den 1,2,3-Diazaborolidinen<sup>[9d,f]</sup>, zeigen die Imidazochinoxaline ein ähnliches Verhalten. Alle drei Verbindungsklassen weisen zwei Reduktionskurven auf, die zwei separate Einelektronenschritte darstellen. Bei den 4*H*-Imidazolen müssen bei elektrochemischen Messungen jedoch zusätzlich kleine Mengen Lithiumhydrid (Bildung des Anions) eingesetzt werden, da sonst eine Protonen-Abstraktion an der exocyclischen Aminogruppe eine Überlagerung der zwei Signale bewirkt. Durch die Zugabe der Base können dann die zwei separaten Signale detektiert werden. Auf Grund der geringen Peak-Separation kann man jedoch nur von „quasi“-Reversibilität der beiden Reduktionsschritte sprechen. Elektronenziehende Gruppen stabilisieren dabei die negative Ladung und erleichtern damit die Reduktion, was sich in einer Verringerung der absoluten Werte der Halbstufenpotentiale äußert (Tab. 5). Bei den mesoionischen Boratetraazapentalenen hingegen kann durch die Komplexierung mit dem Boratom keine Protonen-Abstraktion mehr stattfinden, wodurch zwei klar voneinander getrennte, reversible Reduktionskurven erhalten werden. Auch hier führt der Einfluss von elektronenziehenden Substituenten zu einer Stabilisierung des Anions (Tab. 5). Ein Tuning der Potentiallage ist sowohl durch die Reste am Bor als auch durch Substituenten an den

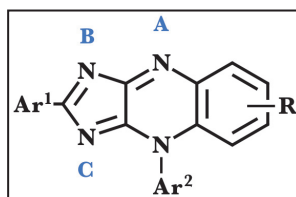
peripheren Arylresten möglich. Bei den hier vorgestellten 4*H*-Imidazochinoxalinen zeigen sich ebenfalls zwei Reduktionsschritte. Bemerkenswerter Weise ist nur der erste Schritt reversibel während der zweite irreversibler Natur ist und offensichtlich keinen Einfluss auf den ersten Teilschritt ausübt. Die Halbstufenpotentiale der Fluorderivate zeigen deutlich, dass auch hier die elektronen-ziehenden Gruppen einen stabilisierenden Einfluss haben (Tab. 5). Eine Ausnahme bildet Verbindung **2g** bei der sich der zweite Reduktionsschritt soweit reversibel gestaltet, dass deren Halbstufenpotential bestimmbar wird.

Verbindungsklasse	Bezeichnung	Halbstufenpotentiale		
		$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)	$\Delta E$ (V)
4 <i>H</i> -Imidazole	„ <b>1e</b> “	-1,26	-1,41	0,15
	„ <b>1b</b> “	-1,15	-1,25	0,10
Imidazochinoxaline	<b>2b</b>	-1,55	-	-
	<b>2h</b>	-1,39	-	-
	<b>2g</b>	-1,03	-1,85	0,82
1,2,3-Diazaborolidine	„ <b>6b</b> “	-0,50	-1,28	0,78
	„ <b>8a</b> “	-0,18	-1,08	0,90

**Tab. 5:** Vergleich der Halbstufenpotentiale der 4*H*-Imidazole, Imidazochinoxaline und der 1,2,3-Diazaborolidine. Die Messwerte beziehen sich alle auf eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Angaben zu den Verbindungen „**1e**“, „**1b**“ und „**6b**“ sind aus der Quellenangabe [9f] und die Verbindung „**8a**“ aus der Quellenangabe [9d] entnommen.

## 4. Reaktionen mit ausgewählten Elektrophilen

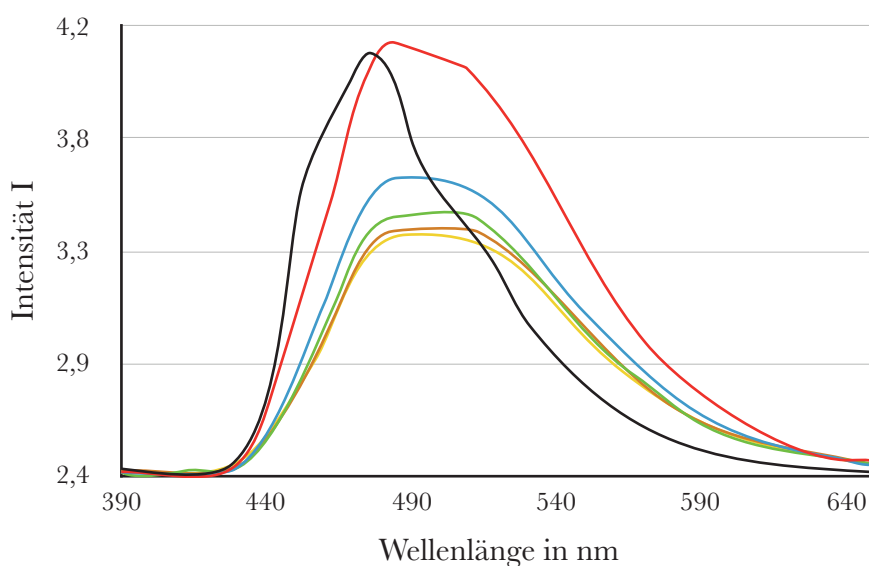
Auf Grund der Fähigkeit des Stickstoffs mit Elektrophilen unter Quaternisierung eine kovalente Bindung einzugehen, wurden die drei Aza-Stickstoffe in Position **A**, **B** und **C** (Abb. 10) des tricyclischen Systems genauer betrachtet. Sie sollten, bedingt durch ihre freien Elektronenpaare, in der Lage sein, mit unterschiedlichen Elektrophilen Reaktionen einzugehen.



**Abb. 10:** Zusätzliche reaktive Zentren in der Struktur der 4*H*-Imidazochinoxaline.

### 4.1. Säure-Base-Verhalten

Zunächst wurde an der Referenzsubstanz **2b** exemplarisch das Verhalten gegenüber Säuren und Basen betrachtet. Dazu wurde die Verbindung in Form einer Chloroform-Lösung einmal gasförmigem Chlorwasserstoff (HCl) und einmal gasförmigem Ammoniak (NH<sub>3</sub>) ausgesetzt. Während sich bei Ammoniak keine Veränderung zeigte, konnte bei Chlorwasserstoff ein verändertes Laufverhalten bei der Dünnschichtchromatographie (TLC) beobachtet werden. Dies deutet daraufhin, dass eine Protonierung an einem der drei möglichen Stickstoffatome stattgefunden hat. Daraufhin wurde eine Fluoreszenzmessung in der Gegenwart von 0,2 molarer Salzsäure durchgeführt, um die Veränderung auch im Emissionsspektrum sichtbar zu machen (Abb. 11). Schon bei der Zugabe von wenig Säure (5 Tropfen - **rot**) erkennt man eine deutliche Veränderung im Vergleich zu dem Referenzspektrum (schwarz). Das Emissionsmaximum verschiebt sich um bis zu 12 nm zu höheren Wellenlängen. Zusätzlich bildet sich sehr deutlich eine Schulter bei einer Wellenlänge von etwa 500 nm aus, die bei Steigerung der zugegebenen Menge an HCl bestehen bleibt. Es ist anzunehmen, dass dieses Signal der protonierten Spezies entspricht, welche bei einem Überschuss an Säure die Vorherrschende zu sein scheint (25 Tropfen - **gelb**; Tab. 6). Mit ansteigender Menge an Säure nimmt die Intensität der gemessenen Emissionskurven ab, was auf die Zugabe der verdünnten Säure und den damit verbundenen höheren Wasseranteil in der Lösung zurück zu führen ist.



**Abb. 11:** Veränderung in den Fluoreszenzspektren der Verbindung **2b** (in ACN) bei der Zugabe von 0,2M Salzsäure (schwarz: Referenzspektrum ohne Säure; rot: 5 Tr. HCl; blau: 10 Tr. HCl; grün: 15 Tr. HCl; orange: 20 Tr. HCl; gelb: 25 Tr. HCl).

Um die Position der Protonierung abzuschätzen, wurden quantenchemische Berechnungen mit der Dichtefunktionstheorie (DFT) unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP<sup>[54]</sup> und dem 6-31G(d,p) doppel- $\zeta$ -Basissatz<sup>[55]</sup>, mit Anwendung des Gaussian 09 Programmpakets<sup>[47]</sup>, durchgeführt. Dabei ergibt sich für das Tautomer mit dem Proton in Position B, ohne Berücksichtigung von Lösungsmiteleinflüssen, der geringste Energiewert von -2802644,88 kJ/mol. Für Position A ergibt sich die höchste Energie ( $\Delta E = 38$  kJ/mol) und für Position C eine mittlere Energie ( $\Delta E = 36$  kJ/mol). Unter dem Einfluss von Lösungsmitteln (entsprechend PCM) ergeben sich ähnliche Werte (Tab. 6a, Anhang S. 79), bei denen die Protonierung in Position B energetisch gesehen am stabilsten ist. Eine NBO-Analyse des Neutramoleküls zeigt, dass die Partialladung an den beiden Stickstoffatomen in Position B und C, ziemlich unabhängig vom Lösungsmittel, etwa gleich ist (Abb. 11a, Anhang S. 80). Jedoch ist Position C auszuschließen, da hier die größere sterische Hinderung besteht. Berechnet man die Boltzmann-Verteilung für die einzelnen Tautomere bei Raumtemperatur, so ergibt sich jeweils für die Struktur mit dem Proton in Position B ein Wert von nahezu 100% (Tab. 6a, s.o.). Aus den quantenchemischen Berechnungen geht also hervor, dass die Protonierung in Position B erfolgt ist. Damit ist eine gute Dekolalisierung der positiven Ladung sowie ein bathochromer Shift der Emissionswellenlänge (Tab. 6; Abb. 11b, Anhang S. 80) verbunden.

Menge an zugegebener 0,2M HCl	$\lambda_{\text{max}1}$ in nm	$\lambda_{\text{max}2}$ in nm
-	476	-
5 Tropfen	484	501
10 Tropfen	488	499
15 Tropfen	487	499
20 Tropfen	484	506
25 Tropfen	-	505

**Tab. 6:** Veränderung der Emissionsmaxima bei zunehmender Menge an 0,2M Salzsäure.

Während eine Protonierung schnell und wahrscheinlich regioselektiv abläuft, ist die Umsetzung mit Halogen-Elektrophilen nicht möglich. Es wurde versucht, das Phenylderivat (Verbindung **3c** aus Quelle [8b]) nachträglich zu halogenieren, um zu klären, in welche Positionen dirigiert wird. Jedoch blieben alle Versuche, die Substanz unter den Bedingungen der elektrophilen Substitution (elementares Brom, Fe-Staub, >RT) umzusetzen, erfolglos. Beim Einsatz stärkerer Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{BF}_3$  erfolgten schnell Zersetzungsreaktionen. Auch mittels der radikalischen Bromierung (NBS) war kein Zugang zu den halogenierten Verbindungen möglich. Die 4*H*-Imidazochinoxaline sind daher sehr inert gegenüber nachträglichen Modifikationen, wenn keine entsprechenden funktionellen Gruppen bereits über die Ausgangsstoffe eingeführt wurden.

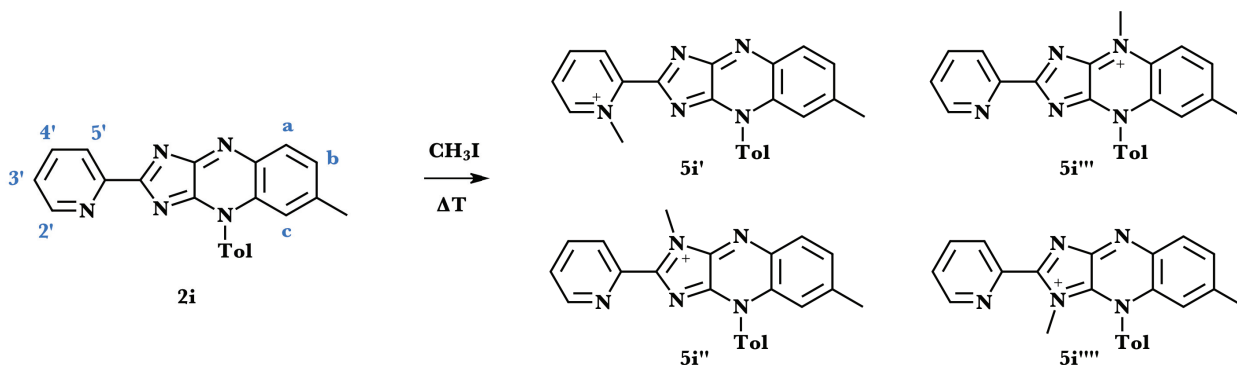
#### 4.2. Quaternisierungsreaktionen am 6-Methyl-2-(2-pyridyl)-4-*p*-tolyl-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (**2i**)

Die Anwendung von quartären Ammoniumsalzen findet immer neue Einsatzgebiete.<sup>[58]</sup> Daher ist es von Interesse, das Verhalten der Imidazochinoxaline gegenüber N-Alkylierungen zu betrachten. Dazu wurde das Derivat **2i** dargestellt, um weiterführende Reaktionen mit verschiedenen alkylierenden Elektrophilen durchzuführen. Die Darstellung des Pyridylderivats **2i** erfolgte, ausgehend von 2-Pyridincarboxamidin und dem entsprechenden Bis-*p*-tolyl-imidoylchlorid zum 4*H*-Imidazol mit anschließender Cyclisierung zum Imidazochinoxalin, entsprechend Schema 11 (Kap. 3.1., S. 18). Durch die Einführung des 2-Pyridyl-Rests wurde ein weiteres reaktives Zentrum installiert, welches mit den anderen Positionen in Konkurrenz tritt. Da Heterocyclen mit Aza-Stickstoffen in vielen Fällen zu entsprechenden N-Oxiden modifizierbar sind und diese z.T. neuartige Reaktivitäten aufweisen, wurde auch hier zunächst

eine Oxidation untersucht. Jedoch ergab der Einsatz verschiedener O<sub>1</sub>-Transfer-Reagentien wie *m*-Chlorperbenzoesäure, Wasserstoffperoxid in verschiedenen LM sowie Dimethyldioxiran (DMDO) keinen Erfolg bzw. resultierte in nicht trennbaren Produktgemischen.

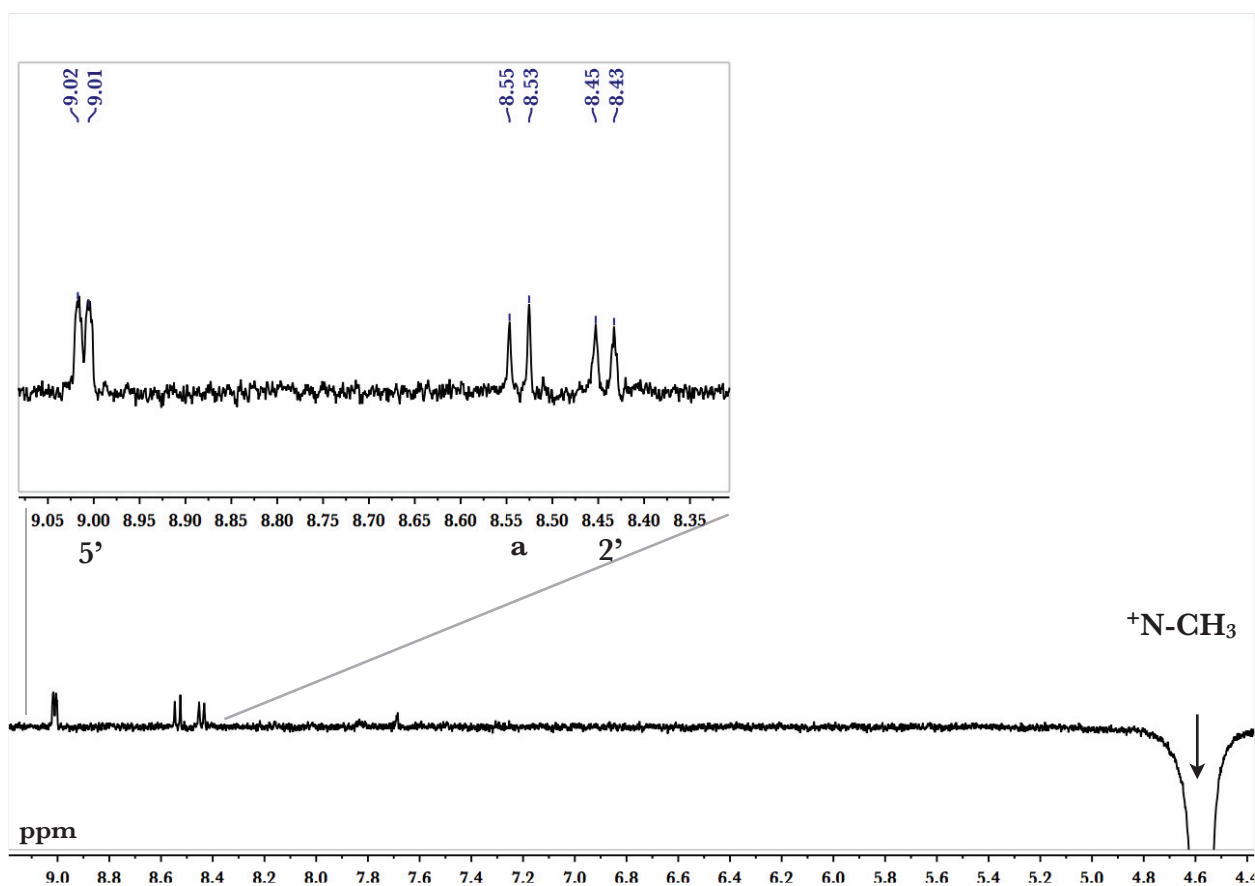
#### 4.2.1. Umsetzung mit Methyljodid

Obwohl auch immer wieder neue Methoden zur N-Alkylierung von Heteroaromaten entwickelt werden<sup>[59]</sup>, ist die Umsetzung mit Methyljodid weiterhin eine bevorzugte Methode, um eine N-Methylierung durchzuführen. Bei der Behandlung des Pyridylderivats **2i** mit Methyljodid wurde bereits nach kurzer Reaktionszeit (30 Min.) eine Umsetzung beobachtet (Schema 13).



**Schema 13:** Darstellung des N-methylierten Imidazochinoxalins **5i'** mit den weiteren möglichen Isomeren **5i''**, **5i'''** und **5i''''**.

Nach der Reaktion wurde ein grüner Feststoff erhalten, der sich laut MS als ein einfach methyliertes Produkt des Imidazochinoxalins **2i** herausstellte. Nun war die Frage zu klären, ob die N-Methylierung tatsächlich an dem Stickstoffatom des 2-Pyridylrests stattgefunden hatte, oder ob es doch in einer anderen Position zum elektrophilen Angriff kam und somit ein Regioisomer entstanden ist (Schema 13). Bei MIRALLAI et. al.<sup>[60]</sup> beispielsweise wurde die Regioselektivität der 2-Phenyl-3*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin-9-carbonitrile gegenüber einer N-Methylierung erforscht. Dabei zeigte sich die Bildung zweier Isomere, bei denen die Methylgruppe an zwei verschiedenen Stickstoffatomen positioniert ist, sich jedoch ein Hauptisomer zu 95% gebildet hat. Es ist nun anzunehmen, dass das Verhalten der 4*H*-Imidazochinoxaline in diesem Fall sehr ähnlich ist. Mit der Durchführung eines selektiven zweidimensionalen NOESY <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-NMR-Experiments, bei dem auf dem Signal der eingeführten Methylgruppe (<sup>+</sup>N-CH<sub>3</sub>) eingestrahlt wird, sollten die Kopplungen über den Raum dargestellt werden. Dabei zeigt sich eine Wechselwirkung dieser Gruppe mit drei verschiedenen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 9,01 ppm, 8,5 ppm und 8,4 ppm (Abb. 12).

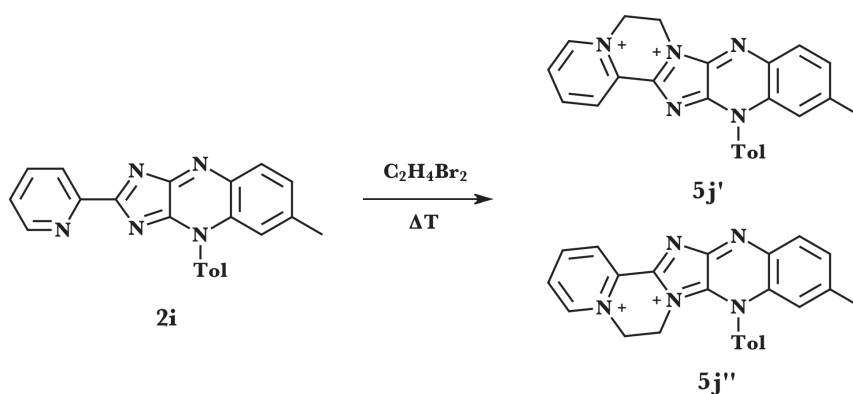


**Abb. 12:** selektives NOESY, zur Aufklärung der Position der  $^+\text{N-CH}_3$  Gruppe und deren Wechselwirkungen über den Raum.

Um diese Signale zu entschlüsseln, wurde mit Hilfe eines  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY NMR-Experiments eine vollständige Zuordnung der vorhandenen Peaks durchgeführt (Abb. 12a, Anhang S. 81). Auf Grund dieser Ergebnisse kann die Struktur des erhaltenen Produkts als **5i''** festgelegt werden. Das Signal bei 9,01 ppm entspricht dem Proton aus Position 5' und das bei 8,4 ppm dem Proton aus Position 2', welche sich beide an dem 2-Pyridylrest befinden (Schema 13). Hingegen entspricht das Signal bei 8,5 ppm dem Proton aus Position a an dem Imidazochinoxalin-Fragment. Das Vorhandensein dieser Kopplung zeigt, dass die Methylierung an dem Stickstoffatom in Position B stattgefunden hat, welche demnach als die favorisierte Stellung für den Angriff von Elektrophilen angesehen werden kann. Dies ist plausibel, da hier die geringste sterische Hinderung herrscht. Nach der NBO-Analyse des Neutalmoleküls sind die Partialladungen in Position B und C nahezu gleich (Abb. 11a, Anhang S. 80). Bezieht man jedoch die sterischen Begebenheiten mit ein, so ist Position B der wahrscheinlichste Angriffspunkt.

#### 4.2.2. Umsetzung mit 1,2-Dibromethan

Die Darstellung von mehrwertigen quartären Ammoniumsalzen wurden schon von LETTRÉ et al.<sup>[61]</sup> untersucht. Die von ihm betrachteten bis-quartären Salze zeigten interessante Eigenschaften, unter anderem auch in ihrer ähnlichen Wirkung wie das Alkaloid Curare. Die Darstellung von einem Doppelsalz sollte daher auch bei dem Pyridylderivat **2i** möglich sein. Die Stellung des Pyridyl-Stickstoffatoms zu den Stickstoffatomen in den Positionen **B** und **C** sollte es ermöglichen, eine Verbrückung durch eine C<sub>2</sub>-Alkylsubstruktur herzustellen. Auf diese Weise könnte ein sechsgliedriger Ring mit einer Piperazin-Grundstruktur erhalten werden. Die dadurch erhältlichen Derivate ähneln in ihrer Struktur der des Paraquats, einem Herbizid welches auch zur Gruppe der Virologene, bedeutungsvollen Zweielektronensystemen, zählt. Daher wurde diese Möglichkeit an Hand der Umsetzung des Derivats **2i** mit 1,2-Dibromethan als ein C<sub>2</sub>-Baustein erprobt. Dazu wurde 1,2-Dibromethan direkt als Reaktionsmedium genutzt, was nach längerem Erhitzen (4 Stdn.; 90°C) zu einem braunen, wasserlöslichen Feststoff führte. Das MS zeigt den entsprechenden Molpeak des erwarteten Zielmoleküls **5j** (Schema 14). Hier sind jedoch auch wiederum zwei verschiedene Produkte möglich (**5j'** und **5j''**), je nachdem an welcher Position im Imdazochinoxalin-Fragment der elektrophile Angriff erfolgt.



**Schema 14:** Umsetzung des Pyridylderivats **2i** mit Dibromethan zu **5j'** und dem weiteren möglichen Isomer **5j''**.

Ein erweitertes NOESY-Experiment zeigt (Abb. 12c, Anhang S. 82), dass die Signale der Alkylgruppen bei 5,50 ppm und 5,29 ppm, die zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen entsprechen, nebeneinander liegen. Zusätzlich konnte mit einem TOCSY NMR-Experiment (Abb. 12c, s.o.) eine Wechselwirkung der Protonen, die dem Signal bei 9,60 ppm entsprechen, mit einem Proton einer CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup> Gruppe über den Raum bestimmt werden. Diese beiden Indizien beweisen, dass das 1,2-Dibrommethan tatsächlich in Form einer Alkyl-(C<sub>2</sub>)-Brücke eingeführt wurde. Jedoch kann mittels NMR nicht eindeutig bestimmt werden, welche Position das sechsgliedrige Piperazin-

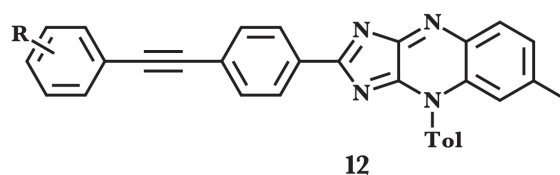


Gerüst einnimmt (oberhalb - **5j'**; unterhalb - **5j''**). Basierend auf den Ergebnissen aus den Kapiteln 4.1 und 4.2.1 ist allerdings anzunehmen dass der elektrophile Angriff an Position B stattgefunden hat und somit Verbindung **5j'** als Hauptisomer vorliegt. Trotz wiederholter Versuche unter unterschiedlichen Bedingungen konnten keine geeigneten Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die zu einer Klärung dieses Sachverhaltes beigetragen hätte.

Generell bieten die drei Azastickstoffe im Grundgerüst der Imidazochinoxaline Anlass, elektrophile Reaktionen an diesen zu studieren. Mit dem Pyridylderivat (**2i**) ergibt sich die Möglichkeit, ein weiteres reaktives Zentrum in die Grundstruktur zu integrieren. Während selektive Oxidationen zu N-Oxiden nicht realisierbar waren, lieferten Protonierungen und Alkylierungen isolierbare Derivate. Als bevorzugter Angriffspunkt wurde das Stickstoffatom in Position B identifiziert, wobei eine sterische Hinderung der anderen Positionen als Ursache betrachtet werden muss. Die berechneten Elektronendichten für diese Position stehen im Einklang mit diesem Befund.

## 5. Auswirkungen bei Erweiterung des $\pi$ -Systems der Imidazochinoxaline

Die Erweiterung des  $\pi$ -Systems eines Fluorophors hat naturgemäß einen großen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften des derivatisierten Moleküls. Eine einfache Regel lautet, dass eine Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems (z.B. Grad der Konjugation) zu einer Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren zu längeren Wellenlängen und einer Erhöhung der Quantenausbeuten führt.<sup>[62]</sup> In diesem Kapitel sollen nun die Auswirkungen einer solchen Ausdehnung für den Fall der Imidazochinoxaline untersucht werden. Dazu wurde eine Gruppe von Derivaten der allgemeinen Struktur **12** (Abb. 13) ausgewählt, die mittels einer Sonogashira-Reaktion, ausgehend vom 2-(4-Ethynylphenyl)-6-methyl-4-*p*-tolyl-4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxalin **21**, erhalten werden sollte. Die palladiumkatalysierte Sonogashira-Reaktion ist eine der bedeutendsten Methoden für die Einführung von Acetylen-Substrukturen. Sie wurde in den 1970er Jahren von Sonogashira und Hagihara<sup>[63]</sup> erarbeitet und ist als eine Weiterentwicklung der Stephens-Castro-Reaktion<sup>[64]</sup> anzusehen. Die Reaktion von Arylhalogeniden mit terminalen Alkinen ermöglicht die Synthese eines breiten Spektrums substituierter Acetylene. Nach unseren Erfahrungen auf dem Gebiet der Kreuzkupplung an Heterocyclen erwies sich die Sonogashira-Reaktion als sehr geeignet und wenig anfällig gegenüber Substituenten im Substrat.<sup>[65]</sup> Auf diesem Weg wäre die Darstellung einer großen Bandbreite an Verbindungen möglich, um umfangreiche spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen durchführen zu können.

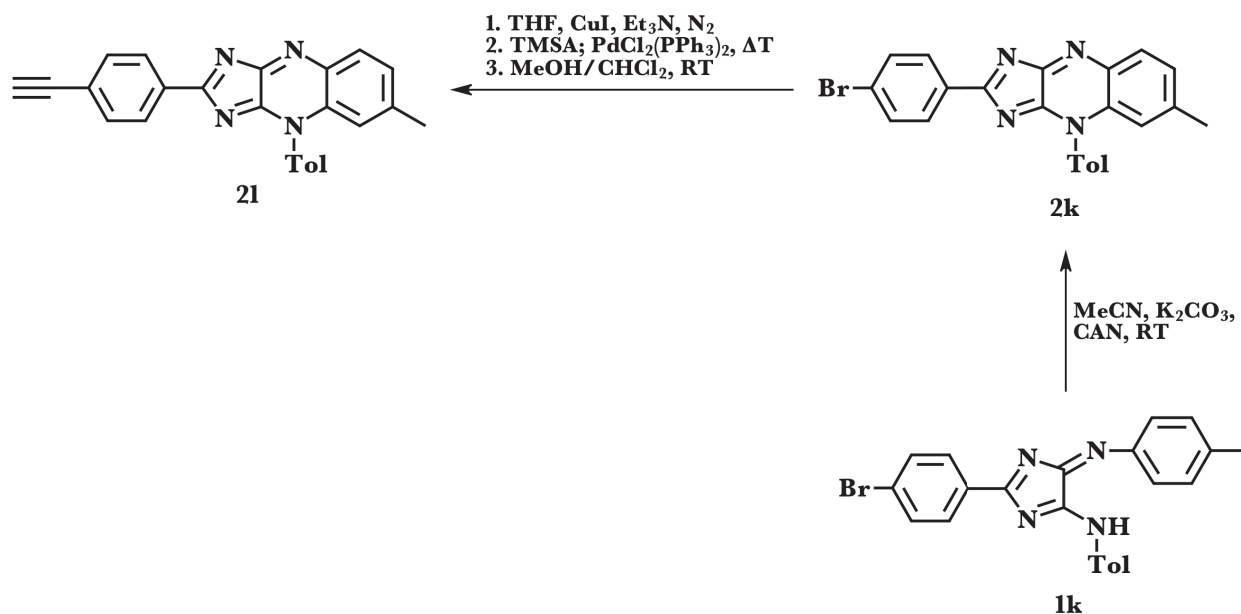


**Abb. 13:** Allgemeine Strukturformel der Kupplungsprodukte **12**.

### 5.1. Zur Synthese der Ausgangsstoffe

Die ursprüngliche Strategie (Variante A) sollte, beginnend mit der Darstellung des Ethynyl-derivats **21** als Ausgangsstoff, für die Kupplungen durchgeführt werden. In diesem befindet sich die für die Konjugation wirksame Ethynyl-Komponente bereits im heterocyclischen Teil der Zielstruktur. Da auch die Brom-Derivate meist leichter zu erhalten sind als die Ethynyl-

Komponenten, wurde **21** als Startpunkt gewählt, um ein größeres Spektrum an möglichen Kupplungspartnern zu erhalten. Die Verbindung **21** sollte aus dem Brom-Derivat **2k** mittels Sonogashira-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) synthetisiert werden. (Schema 15)

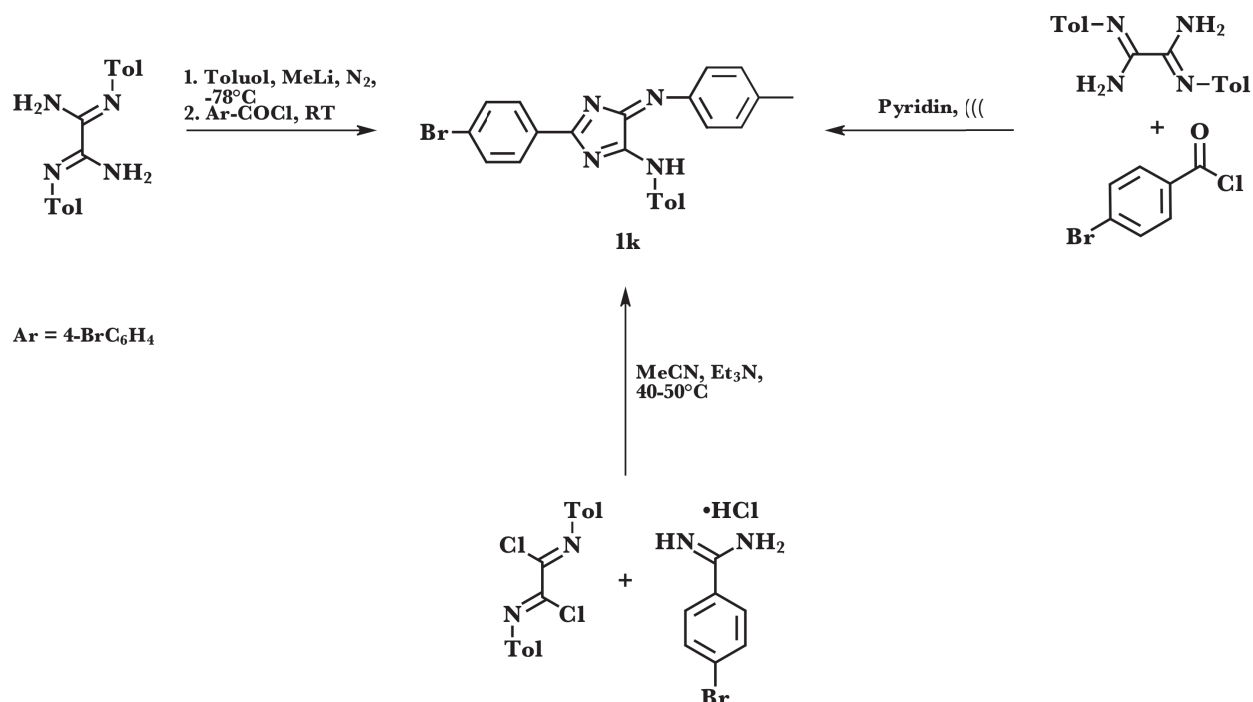


**Schema 15:** ursprüngliche Synthese-Strategie (Vorschrift A) für das Ethinyl-Derivat **21** und vorhergehende Synthese der Zwischenstufe **2k** ausgehend von dem 4*H*-Imidazol **1k**.

Dabei gestaltete sich die Darstellung des 4*H*-Imidazols **1k** überraschend schwierig. Es wurden drei verschiedene Synthesen durchgeführt, um den Weg mit der höchsten Ausbeute zu ermitteln (Schema 16). Zunächst erfolgte die Darstellung standardgemäß über die Cyclisierung von Tolyloxalamidin mit dem Säurechlorid der 4-Brombenzoesäure.<sup>[66]</sup> Dies ergab jedoch keine höhere Ausbeute als 40%. Daraufhin wurde der Weg über das Imidoylechlorid<sup>[9c]</sup> gewählt, doch hier ergaben sich neben schlechten Ausbeuten (max. 30%) auch Probleme mit der Reinheit (viele Nebenprodukte, wie z.B. Isonitrile). Als letzte Option wurde der erste Weg dahingehend variiert, das Oxalamidin mit dem entsprechenden Säurechlorid in Pyridin unter Einwirkung von Ultraschall umzusetzen. Dies ermöglichte allerdings ebenfalls keine höhere Ausbeute und erwies sich zusätzlich als sehr zeitaufwendige Methode.

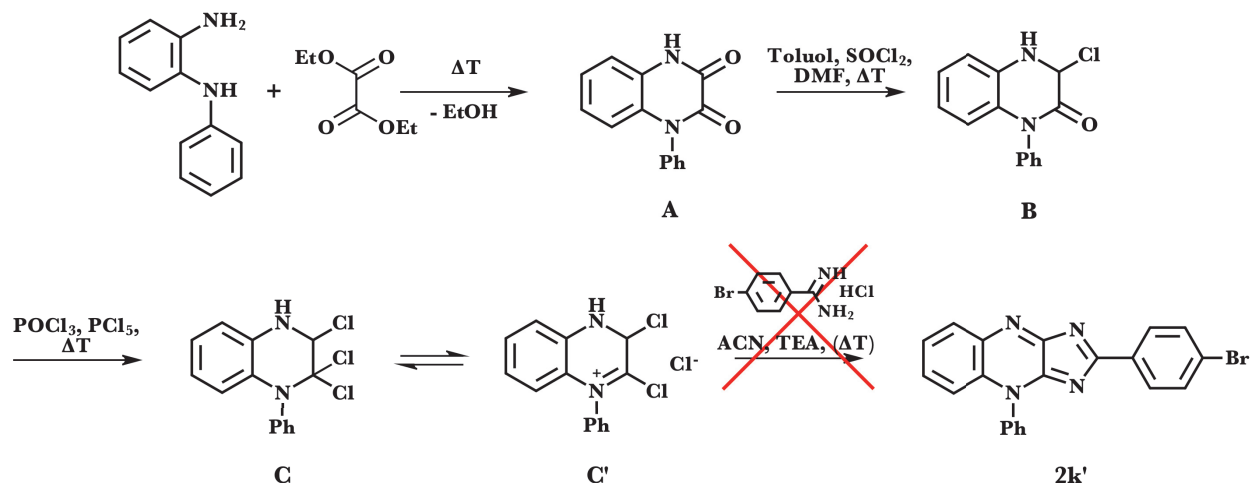
Daher wurden alternative Synthesewege zur Darstellung des Brom-Derivats **2k** gesucht. Basierend auf vorangegangenen Untersuchungen in der Arbeitsgruppe wurde probiert, das Gerüst des Imidazochinoxalins auf anderem Weg aufzubauen. Bei Untersuchungen zu den Dihydro-5,6,7,12,13,14-hexaazapentacenen von FLEISCHHAUER<sup>[67]</sup> ergaben sich interessante Ergebnisse zu der Reaktionskaskade ausgehend von N-Phenylphenylendiamin. Hierbei zeigte

sich, dass man das Chinoxalindion **A** durch Chlorierung mit Thionylchlorid in das Monochlorderivat **B** überführen kann.



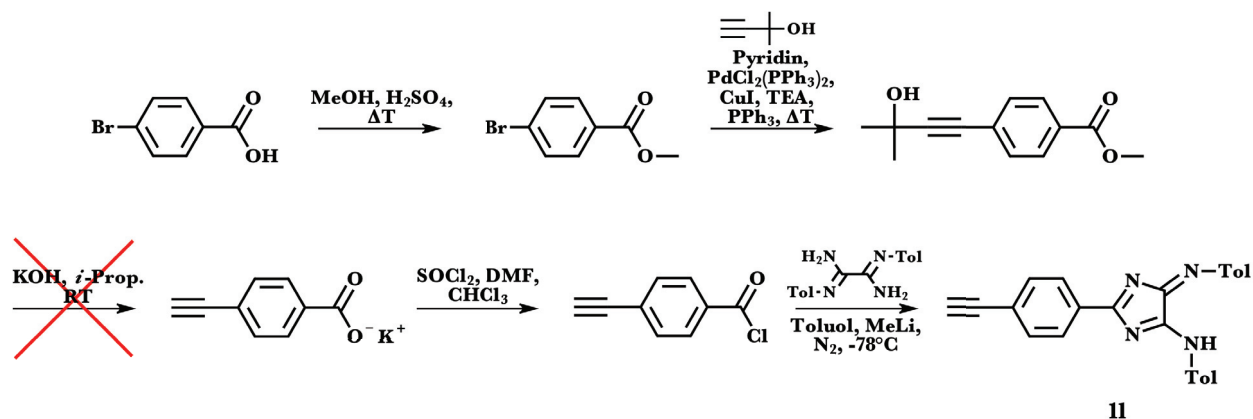
**Schema 16:** Die drei verschiedenen durchgeführten Darstellungswege des 4*H*-Imidazols **1k**.

Durch weitere Chlorierung mit Phosphorpentachlorid kann dieses vollständig zu dem Iminiumsalz **C**, mit der vermutlichen Struktur **C'**, halogeniert werden. Das Monochlorderivat lässt sich, in der Reaktion mit Aminen, zu den entsprechenden Amidinen umsetzen. (Schema 17) Daher wurde das Iminiumsalz **C'** als alternative Möglichkeit in Betracht gezogen, um mit 4-Brombenzamidin, welches einfach nach SCHÄFER<sup>[68]</sup> zu erhalten ist, eventuell zum Imidazochinoxalin zu reagieren. Leider blieb diese Umsetzung trotz zahlreicher Modifizierungen der Reaktionsbedingungen erfolglos.



**Schema 17:** alternativer Syntheseweg zur Darstellung von **2k'**, ausgehend von *ortho* N-Phenylphenylendiamin.

Es wurde daher der erste Syntheseweg (s.o.) zur Darstellung des 4*H*-Imidazols gewählt, da er die größten Ausbeuten mit der besten Reinheit brachte und somit das Bromderivat **2k** in ausreichenden Mengen erhalten werden konnte. Der anschließende Ringschluss zum Indiazochinoxalin **2k** wurde unter Standardbedingungen durchgeführt und stellte kein Problem dar. Die Darstellung des Ethinyl-Derivats **2l** hingegen gestaltete sich wiederum schwieriger als angenommen. Normalerweise ist die Darstellung solcher Komponenten mittels Sonogashira-Kreuzkupplung eine recht vielversprechende Methode<sup>[69]</sup>. In der Regel werden hohe Ausbeuten erzielt und eine große Zahl funktioneller Gruppen toleriert.<sup>[70]</sup> Jedoch konnte das Zielprodukt nur einmal nach diesen Bedingungen (Variante A; s. Schema 15) erhalten werden und nicht wieder reproduziert werden, so dass der Zugang über diesen Weg letztendlich verschlossen blieb. So musste auch hier nach alternativen Wegen zur Darstellung des Ausgangsstoffs **2l** gesucht werden. Bei früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe zu Kupplungsreaktionen an 4*H*-Imidazolen wurde mit einem Vertreter dieser Verbindungsklasse gearbeitet, der auf einfachem Weg zu dem hier gewünschten Produkt führen könnte. Aus dem entsprechenden 4*H*-Imidazol **1l**, welches nach KLIMAS<sup>[71]</sup> erhalten werden sollte, könnte direkt das Derivat **2l** dargestellt werden (Schema 18). Allerdings war es nicht möglich, die Darstellung des Kaliumsalzes nachzuvollziehen, wodurch auch dieser Weg ausgeschlossen werden musste.

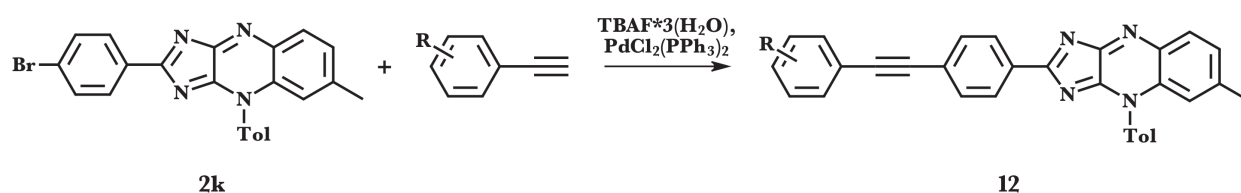


**Schema 18:** Syntheseweg des 4*H*-Imidazols **1l** ausgehend von der 4-Brombenzoesäure.

Der geringe Erfolg der unterschiedlichen Versuche zur Darstellung des Ethinyl-Derivats **2l** führte letztendlich dazu, dass ein anderer Ausgangspunkt in den Fokus rückte. Ursprünglich sollte das Ethinylderivat **2l** durch nachfolgende Umsetzungen mit preisgünstigen bzw. leicht zugänglichen Brom-Derivaten den Zugang zu einer großen Vielfalt an substituierten Verbindungen erlauben. Mit der Vorstufe **2k** als Brom-Derivat bestand jedoch nun die alternative Möglichkeit, die Sonogashira-Kreuzkupplungen mit entsprechenden, verfügbaren Ethinyl-Komponenten durchzuführen.

5.2. Sonogashira-Kreuzkopplungen am Bromderivat (**2k**)

Ausgehend vom Bromderivat **2k** wurden nun die Sonogashira-Kreuzkopplungen mit verschiedenen Ethynylkomponenten durchgeführt (Tab. 7). Die Reaktionsbedingungen wurden zunächst, wie in Kapitel 5.1 entsprechend Vorschrift A, gewählt. Da sich sowohl Reaktionsdurchführung als auch Aufarbeitung bei den sehr geringen Edukt-Mengen nicht bewährte, wurde eine modifizierte Synthesevariante verwendet. Eine alternative Methode, die sich für kleine Ansätze sehr bewährt hat, ist der Weg über die Schmelzmethode nach LIANG et al.<sup>[72]</sup> (Schema 19; Vorschrift B). Hier wird die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die eingesetzte Base (TBAF\*3H<sub>2</sub>O) dient in der Schmelze gleichzeitig auch als Reaktionsmedium, wodurch der Umsatz erhöht wird. Erst nach Abschluss der Reaktion wird Lösungsmittel zur Aufnahme des Produkts zugegeben, so dass die umgesetzte Menge vollständig bei der Aufarbeitung erhalten bleiben kann.



**Schema 19:** Darstellung der Kupplungsprodukte **12** ausgehend vom Bromderivat **2k** nach Vorschrift B.

12	R		Ausbeute in %
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
<b>m</b>	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	54
<b>n</b>	4-NH <sub>2</sub>	-	40
<b>o</b>	2-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	61
<b>p</b>	4-OCH <sub>3</sub>	-	60
<b>q</b>	3,5-OCH <sub>3</sub>	-	5
<b>r</b>	4-CN	-	-
<b>s</b>	2-CH <sub>3</sub>	4-F	-
<b>t</b>	4-CF <sub>3</sub>	-	-
<b>u</b>	4-NO <sub>2</sub>	-	-
<b>v</b>	4-SO <sub>3</sub> H	-	-
<b>w</b>	H	-	-

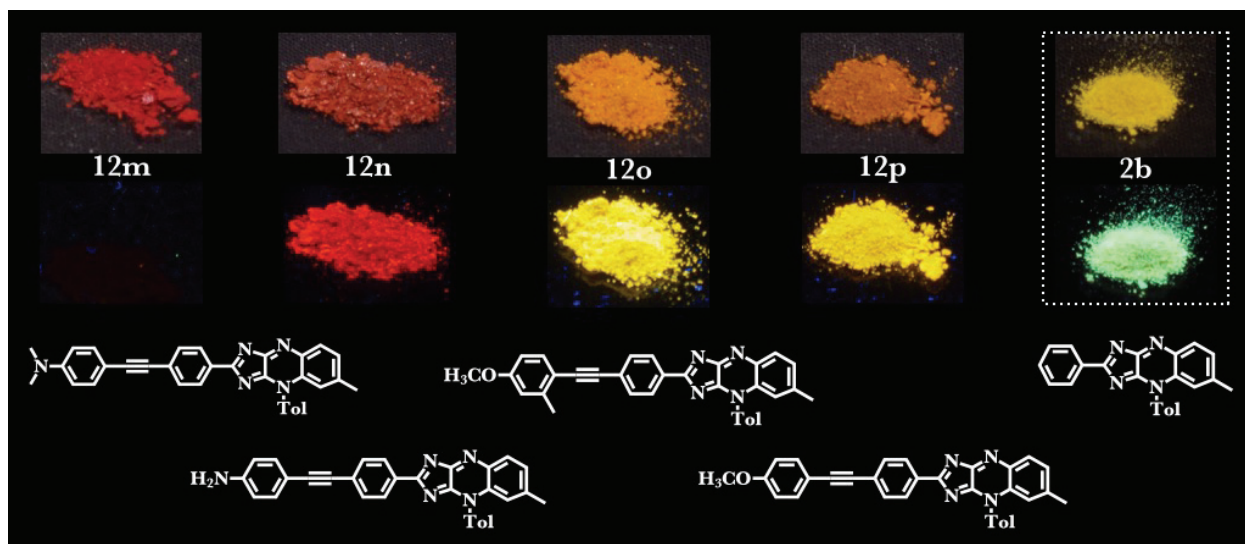
**Tab. 7:** Substitutionsmuster der Kupplungsprodukte **12**.

Die Umsetzung der Ethinyl-Komponenten zu den Kupplungsprodukten **12** war bei den Acetylenen mit Donor-Substituenten (**12m-q**) erfolgreich, während bei den Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen (**12r-u**) bisher keine Umsetzung zu den gewünschten Produkten beobachtet werden konnte. Vermutlich sind die elektronenziehenden Eigenschaften der hier vorhandenen Substituenten ausschlaggebend dafür, dass keine Reaktion erfolgt. Der Einsatz von elektronenreichen Acetylenen scheint in diesem Fall von Vorteil zu sein, da sie die Umsetzung begünstigen.

Die erhaltenen Produkte **12m-q** sind orange bis rot gefärbt und zeigen in Lösung eine starke Fluoreszenz und zum Teil auch eine Festkörperfluoreszenz. Ihre Struktur ist mittels MS und NMR-Daten belegt. Sie sind an der Luft stabil und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich.

### 5.2.1. Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften der Kupplungsprodukte

Im Folgenden sollen die Auswirkungen der Erweiterung des  $\pi$ -Systems bei den Imidazochinoxalinen ausgewertet werden. Die Betrachtung bezieht sich dazu im Vergleich auf die Referenzsubstanz **2b**, deren Struktur als Grundgerüst gilt.



**Abb. 14:** Darstellung der erhaltenen Kupplungsprodukte **12m-p**, im Vergleich zur Referenzsubstanz **2b**, bei Tageslicht (oben) und unter UV Licht (unten).

Bei der Absorption der erhaltenen Produkte ist im Allgemeinen eine bathochrome Verschiebung der Maxima zu beobachten (Tab. 8). Dabei zeigt das Derivat **12m** mit dem Dimethylamino-Substituenten die größte Verschiebung von  $\Delta\lambda = 67$  nm. Dies ist auf die ausgeprägten



auxochromen Eigenschaften zurückzuführen, die diese funktionelle Gruppe mit sich bringt. Schon in vorhergehenden Untersuchungen hat die Einführung dieser Gruppe weitreichende Veränderungen bewirkt. So bewirkt sie, wenn sie sich an den Arylresten der exocyclischen Stickstoffatome befindet, bei den 4*H*-Imidazolen die mit Abstand langwelligste Absorption dieser Verbindungsklasse. Während die visuell wahrnehmbare Farbe der meisten der Verbindungen im roten Bereich liegt, bildet dieses Derivat tiefgrüne Kristalle mit tiefblauer Lösungsfarbe. Der vorliegende Sachverhalt ist bei diesem speziellen 4*H*-Imidazol auf eine Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung der C-C-Bindung im Fünfring zurückzuführen, die eine starke Bindungsaufweitung (1,493 Å) bei einer geringen Bindungsordnung (0,95) aufweist. Die starken Donor-Eigenschaften der Substituenten stabilisieren dabei die Delokalisation im Chromophor, wodurch es zu der starken bathochromen Verschiebung der Absorption (in THF:  $\lambda_{\text{Max}} = 573 \text{ nm}$ ) kommt. Eine Substitution am Arylrest in Position 2 hat hingegen einen deutlich geringeren Einfluss auf das Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\text{Max, Abs.}} = 459 \text{ nm}$ ).<sup>[9c,73]</sup>

Der starke auxochrome Einfluss dieser funktionellen Gruppe ist auch im Fall der Imidazochinoxaline an der roten Farbe des hier erhaltenen Kupplungsprodukts zu erkennen (Abb. 14). Zwar befindet sich hier die Substitution an dem Arylrest in Position 2, wo der Einfluss nach Befunden an den 4*H*-Imidazolen nicht so groß sein dürfte (s.o.), jedoch liegt durch die Tricyclenbildung ein verändertes und damit nicht mehr unmittelbar vergleichbares Chromophor vor. Weiterhin ist auch die Bindungsaufweitung der C-C-Bindung im Fünfring nicht so stark ausgeprägt (1,461 Å)<sup>[8]</sup>. Zusätzlich besteht durch die planare Anordnung des Phenylrests in Position 2 eine Interaktion zwischen den vorhandenen  $\pi$ -Systemen. Der Phenylrest selbst ist wiederum über eine starre Dreifachbindung mit dem 2-Arylrest verbunden, was den Einfluss der entsprechenden, neueingeführten Substituenten ebenfalls nicht maßgeblich minimiert. Bei diesen Strukturgegebenheiten scheinen die Donoreigenschaften der Dimethylamino-Gruppe weiterhin ihre auxochromen Eigenschaften ausreichend auszuüben und die Delokalisation im Chromophor zu unterstützen. Bei der etwas schwächeren Donor-Gruppe in **12n** sind die Eigenschaften nicht mehr ganz so stark ausgeprägt ( $\Delta\lambda = 47 \text{ nm}$ ), aber die Tendenz dennoch zu erkennen (Abb. 14). Auch bei den Derivaten **12o** und **p**, bei denen ein Methoxy-Substituent als Donor fungiert, und die sich nur durch eine Methylgruppe voneinander unterscheiden, kommt es zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung. Zwar befindet sich die Differenz im gleichen Bereich wie die des Amino-Derivats **12n** ( $\Delta\lambda \approx 50 \text{ nm}$ ), jedoch ist die Farbänderung des Feststoffs nicht so intensiv (gelb bis maximal orange). Auch die Festkörperfluoreszenz ist von der visuellen Betrachtung her gelb, während das Amino-Derivat **12n** eine deutliche rote Festkörperfluoreszenz zeigt (Vgl. **2b**: grün-blau). Bei der Verbindung **12m** kann keine Festkörperfluoreszenz mehr beobachtet werden.



<b>12</b>	$\lambda_{\text{Max,Abs}}$ <b>in nm</b>	$\lambda_{\text{Max,Em}}$ <b>in nm</b>	$\Delta\lambda$ <b>in nm</b> <b>(Stokes-</b> <b>Verschiebung)</b>
<b>m</b>	452	635,5	183,5
<b>n</b>	432	593	161
<b>o</b>	434	528,5	94,5
<b>p</b>	436	521	85
<b>2b</b>	385	488	103

**Tab. 8:** Absorptions- und Emissionsmaxima ( $\text{CHCl}_3$ ) der erhaltenen Kupplungsprodukte **12m-p**, im Vergleich zur Referenzsubstanz **2b**, inkl. Stokes-Verschiebung.

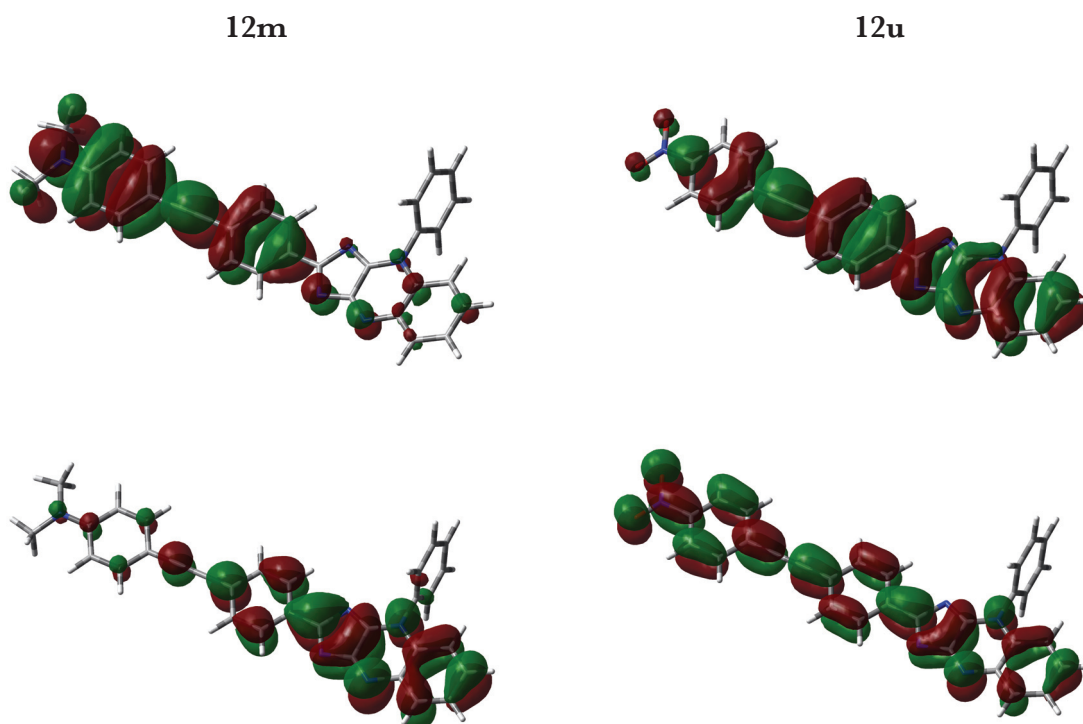
Wie bei der Absorption ist auch bei den Emissionsmaxima eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen zu beobachten. Der Dimethylamino-Substituent weist erneut den größten Einfluss auf, was eine Verschiebung von  $\Delta\lambda = 147$  nm zur Folge hat. Auch die Amino-Gruppe verursacht noch eine Verschiebung von  $\Delta\lambda = 104$  nm. Die Methoxy-Derivate liegen deutlich niedriger, im Bereich von  $\Delta\lambda < 40$  nm (Tab. 8). Die Stokes-Verschiebung der Maxima zwischen Absorption und Emission zeigt ein ähnliches Verhalten. Bei den Methoxy-Derivaten liegen die Werte unterhalb derer von **2b**, während die der Amino-Derivate deutlich darüber liegen (Tab. 8).

Während die Derivate mit Donor-Substituenten durch ihre leichte Zugänglichkeit umfangreiche Untersuchungen ermöglichen, können zu den Akzeptor-Derivaten momentan nur theoretische Aussagen getroffen werden. Dazu wurden quantenchemische Berechnungen mittels Dichtefunktionstheorie (DFT) unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP<sup>[54]</sup> und dem 6-31G(d,p) doppel- $\zeta$ -Basissatz<sup>[55]</sup>, mit Anwendung des Gaussian 09 Programmpakets<sup>[47]</sup>, durchgeführt. Zunächst wurde die Ursache der Übergänge geklärt, die für die Absorption und Emission der Donor-Derivate **12m** und **p** verantwortlich sind. Die Darstellung der beteiligten Orbitale (HOMO $\rightarrow$ LUMO) zeigt, dass vermutlich ein ausgeprägter Charge-Transfer-Charakter vorliegt, der die starke Verschiebung zu höheren Wellenlängen verursacht. In Abbildung 15 ist bei Verbindung **12m** zu sehen, dass das HOMO hauptsächlich auf der Ethinyl-Einheit lokalisiert ist, wohingegen das LUMO fast ausschließlich auf dem Chinoxalin-Fragment liegt. Die Wechselwirkung der beiden Orbitale begründet sich daher wahrscheinlich auf einen Charge-Transfer-Übergang. Für die Akzeptor-Verbindungen wurden stellvertretend die hypothetischen Derivate **12u-w** betrachtet. Bei der Darstellung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale erkennt man deutlich den Unterschied zu den Donor-Verbindungen

(Abb. 15a; Anhang S. 82, 83). In Abbildung 15 wird deutlich, dass bei **12u** die beiden Orbitale (HOMO, LUMO) relativ homogen über das gesamte Chromophor verteilt sind, was eine gute Wechselwirkung der beiden bedeutet. In diesem Fall ist der Charge-Transfer-Charakter der Übergänge praktisch nicht vorhanden. Aus den berechneten Daten geht hervor, dass diese Begebenheit zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima führt (Tab. 9).

Absorption								
	Zustand	Übergang	Gewicht	$\Delta E$ / eV	$\lambda$ / nm	$f$	$\lambda_{exp}$ / nm	$\Delta\Delta E_{exp}$ / eV
<b>12m</b>	S <sub>1</sub>	HOMO→ LUMO	100	2.33	532	1.0348	452	+0.41
<b>12p</b>	S <sub>1</sub>	HOMO→ LUMO	99	2.63	471	1.2625	436	+0.21
<b>12u</b>	S <sub>1</sub>	HOMO→ LUMO	99	2.78	445	1.7819	-	-
<b>12v</b>	S <sub>1</sub>	HOMO→ LUMO	98	2.91	426	1.7027	-	-
<b>12w</b>	S <sub>1</sub>	HOMO→ LUMO	99	2.80	442	1.3781	-	-
Fluoreszenz								
	Zustand	Übergang	Gewicht	$\Delta E$ / eV	$\lambda$ / nm	$f$	$\lambda_{exp}$ / nm	$\Delta\Delta E_{exp}$ / eV
<b>12m</b>	S <sub>1</sub>	LUMO→ HOMO	99	2.03	610	0.7818	635	-0.08
<b>12p</b>	S <sub>1</sub>	LUMO→ HOMO	99	2.32	535	1.0215	521	+0.06
<b>12u</b>	S <sub>1</sub>	LUMO→ HOMO	99	2.53	491	1.8162	-	-
<b>12v</b>		LUMO→ HOMO	86	2.55	486	0.9663	-	-
		LUMO→ HOMO-1	9					

**Tab. 9:** Berechnete Absorptions-/Emissionseigenschaften vom ersten angeregten Singulett-Zustand S<sub>1</sub>. Hauptbeiträge zu der Wellenfunktion (Gewicht), vertikalen (Absorption) oder adiabatischen (Emission) Anregungsenergien ( $\Delta E$  in eV), Wellenlänge ( $\lambda$  in nm), Oszillatorstärke ( $f$ ), experimentelle Anteile ( $\lambda_{exp}$  in nm) und Abweichungen von den experimentellen Werten ( $\Delta\Delta E_{exp}$ ).

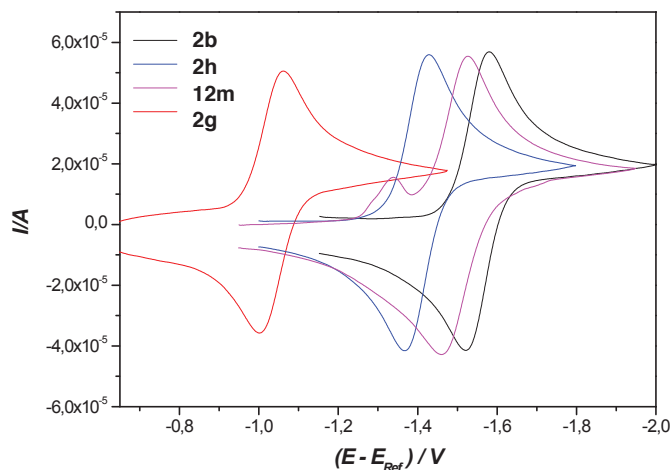


**Abb. 15:** Darstellung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale (*oben*: HOMO, *unten*: LUMO) von **12m** und **12u**.

Die Erweiterung des  $\pi$ -Systems hat, bei den Imidazochinoxalinen mit elektronenschiebenden Substituenten am eingeführten Arylethynylrest, also eine bathochrome Verschiebung der Absorption zur Folge. Ebenso bewirkt dies eine Verschiebung der Emissionsmaxima zu höheren Wellenlängen, wobei die Dimethylamino-Gruppe die größte Auswirkung hat. Quantenchemischen Berechnungen zu Folge ist dies auf einen ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter der Übergänge zurück zu führen. Für die Kupplungsprodukte mit elektronen-ziehenden Gruppen wird, den Berechnungen nach, eine hypsochrome Verschiebung der Absorption und Emission erwartet, da hier kein Charge-Transfer-Charakter vorhanden ist.

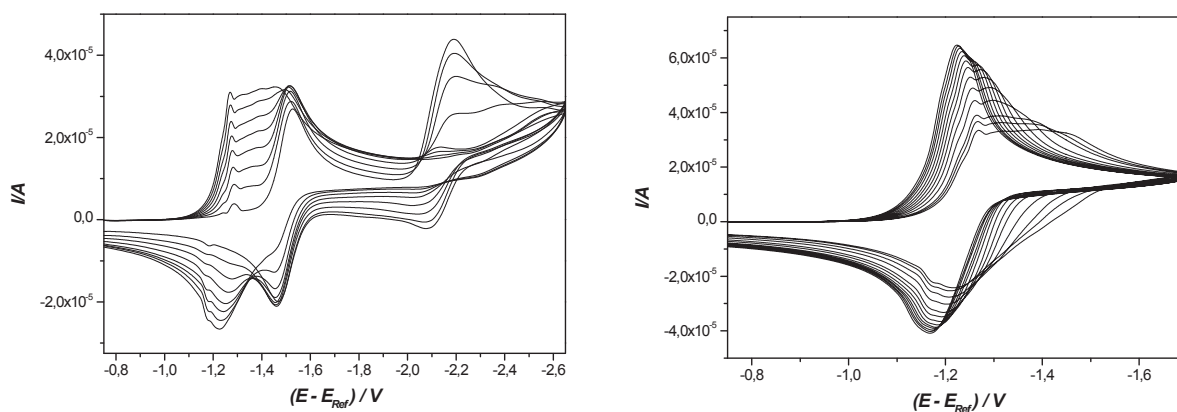
Um die elektrochemischen Eigenschaften der Kupplungsprodukte abzuklären, wurde stellvertretend das Derivat **12m** unter den gleichen Bedingungen wie bei den in Kapitel 3.3. untersuchten Fluorderivaten (**2b**, **2g** und **2h**) gemessen. Dabei ergab sich für **12m** ein Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -1,495$  V und befindet sich damit in einem negativeren Bereich als die Fluorderivate, was den starken Einfluss der Fluorsubstituenten noch einmal verdeutlicht. Der Diffusionskoeffizient beträgt  $9,5 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s und liegt damit im Bereich von **2g** ( $8,5 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) verglichen damit weisen **2b** und **2h** einen geringfügig höheren Wert auf ( $1,05 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s). Wie schon bei den Fluorderivaten beeinflusst auch **12m** die Doppelschichtkapazität der

Elektrode, jedoch wird in diesem Fall ein Absorptionssignal sichtbar (Abb. 16). Bei Potentialänderungs-geschwindigkeiten über 20 V/s überwiegt dieses Signal das CV, wodurch keine Aussagen zur Geschwindigkeit des ersten Reduktionsschritts getroffen werden können.



**Abb. 16:** Cyclovoltammetrische Reduktion von **2b**, **2h**, **12m** und **2g** ( $c = 1 \text{ mMol/l}$ ) unter Verwendung einer Scan-Rate von  $10 \text{ V/s}$ .

In aprotischen Lösungsmitteln, in denen die Bildung der Leuco-Form nicht erfolgt, liegt der zweite Reduktionsschritt in einem Potentialbereich, der sich über 800 mV stärker im Negativen befindet als der erste. Im Fall von **12m** erfolgt der zweite Reduktionsschritt, wie bei den Derivaten **2b** und **2g**, als ein diffusionskontrollierter Einelektronenschritt. Während die zweite Reduktion von **2b** irreversibel ist, ist sie bei **12m** (wie bei **2g**) ausreichend reversibel um ein Halbstufenpotential von  $E_{1/2}^2 = -2,15 \text{ V}$  zu bestimmen (**2g**:  $E_{1/2}^2 = -1,855 \text{ V}$ ).



**Abb. 17:** Cyclovoltammetrische Reduktion von **12m** ( $c = 1,37 \text{ mMol/l}$ ) in der Gegenwart von Essigsäure. Die Konzentration der Essigsäure ist wie folgt: (links) 0, 0,177, 0,35, 0,53, 0,705, 0,88, 1,06 und 1,23 mMol/l; (rechts) 0, 1,4, 1,6, 1,76, 2,1, 2,47, 2,82, 3,17, 3,52, 3,87, 4,22, 4,57, 4,93 und 5,28 mMol/l.

Wie schon bei den Fluorderivaten wurde die CV-Messung auch in Gegenwart von Essigsäure durchgeführt (Abb. 17). Bei **12m** ist wie auch schon bei der Verbindung **2g** (Kap. 3.3., S. 27) zu erkennen, dass der zweite Reduktionsschritt zunächst verschwindet (Abb. 17, *links*), während sich der erste Reduktionsprozess in Richtung positiverer Potentiale verschiebt und in einen Zweielektronenschritt übergeht (Abb. 17, *rechts*).

Eine Erweiterung des  $\pi$ -Systems, mit einem starken Donor-Substituenten am Arylrest, führt also in den elektrochemischen Eigenschaften zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei den Fluorderivaten.

### 5.2.2. Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptions- und Emissionsspektren der Kupplungsprodukte

Durch die Erweiterung des  $\pi$ -Systems und die damit verbundenen weitreichenden Änderungen am Chromophor, lagen Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Position der Emissionsmaxima der Kupplungsprodukte nahe. Bei einer Solvatochromie werden die Absorptionsbanden der entsprechenden Verbindung mit dem Wechsel des Lösungsmittels, und dem damit verbundenen Anstieg der Polarität in einer Lösungsmittelreihe, entweder bathochrom (positive Solvatochromie) oder hypsochrom (negative Solvatochromie) verschoben.<sup>[74]</sup> Deswegen wurden die Derivate in Lösungsmitteln steigender Polarität (Tetrachlormethan, Toluol, Chloroform, Methanol, Acetonitril, Dimethylsulfoxid) gelöst und vermessen.

Bei der Absorption sind keine auffälligen Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Wellenlängen zu beobachten (Tab. 10). Es liegt kein erkennbarer Trend der unterschiedlichen Verbindungen in den verschiedenen Lösungsmitteln vor, der beispielsweise einer Solvatochromie<sup>[74]</sup> zugeordnet werden könnte.

Lösungs- mittel	CCl <sub>4</sub>	Toluol	CHCl <sub>3</sub>	MeOH	ACN	DMSO
<b>12</b>	<b><math>\lambda_{\text{Max,Abs}}</math> in nm</b>					
<b>m</b>	439	443	452	434	438	445
<b>n</b>	424	431	432	433	415	442
<b>o</b>	436	438	434	430	429	435
<b>p</b>	433	434	436	409	422	432

**Tab. 10:** Absorptionsmaxima der Kupplungsprodukte **12m-p** in verschiedenen Lösungsmitteln mit ansteigender Polarität.

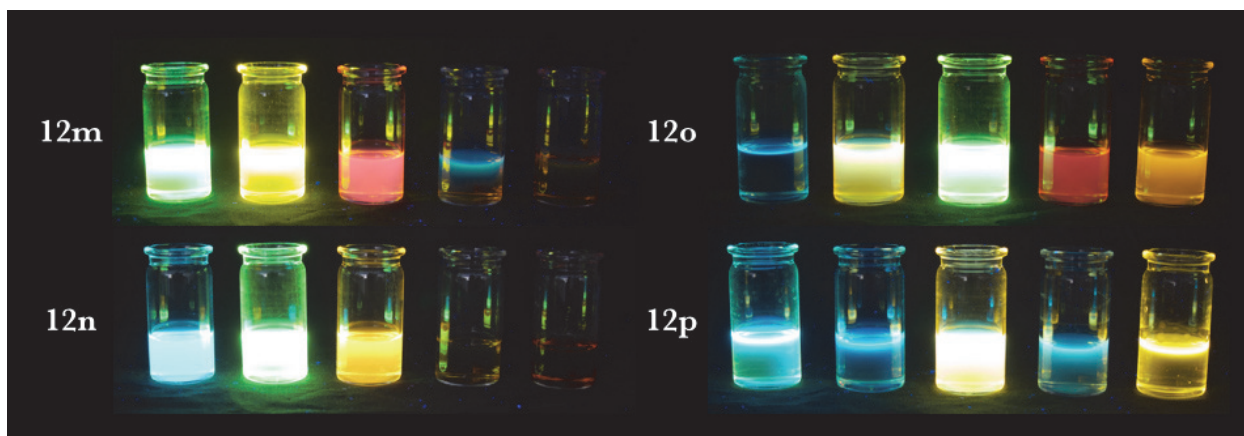
Bei den Emissionsmaxima hingegen sind Unterschiede bei den verschiedenen Kupplungsprodukten zu erkennen (Tab. 11). Während die Werte der Derivate **12m** und **n** keinen erkennbaren Trend aufweisen, zeigen die Derivate **12o** und **p** eine leicht positive Solvatochromie. Jedoch müssen die in Chloroform gemessenen Werte in diesem Zusammenhang gesondert betrachtet werden, da sie vermutlich durch spezielle Eigenschaften dieses Lösungsmittels (Protonierungen) einen zusätzlichen Einfluss erfahren.

Lösungs- mittel	CCl <sub>4</sub>	Toluol	CHCl <sub>3</sub>	MeOH	ACN	DMSO
<b>12</b>	$\lambda_{\text{Max,Em}}$ in nm					
<b>m</b>	516	555	635,5	494	488	-
<b>n</b>	482	524	593	497	475	-
<b>o</b>	482	486	528,5	561	571	572
<b>p</b>	481	484	521	487	554	571

**Tab. 11:** Emissionsmaxima der Kupplungsprodukte **12m-p** in verschiedenen Lösungsmitteln mit ansteigender Polarität.

Die in Chloroform gemessenen Emissionsmaxima zeigen eine starke Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Bei den Derivaten **m**, **n** und **o** bilden sie die höchsten Werte in der Lösungsmittelreihe (Tab. 11) und weisen bei **o** und **p** die, visuell wahrgenommen, stärkste Fluoreszenz auf (Abb. 18). Aus Kapitel 4 geht hervor, dass die Klasse der 4*H*-Imidazochinoxaline Angriffsmöglichkeiten für Elektrophile, insbesondere Protonen, bietet. Da Chloroform neben seiner CH-Acidität leicht zur Bildung von Chlorwasserstoff neigt, scheinen hierbei Protonierungsprozesse eine Rolle zu spielen. Da die Fluoreszenz ein auch bei sehr geringen Konzentrationen messbares Phänomen darstellt, konnte dieser Effekt auch bei Verwendung von frisch destilliertem und gereinigtem Chloroform nicht ausgeblendet werden.

Schließt man bei der weiteren Betrachtung der Emissionsmaxima nun die in Chloroform gemessenen Werte aus, erkennt man bei den Verbindungen **12o** und **p** einen Anstieg der Emissionswellenlänge mit dem Anstieg der Polarität der Lösungsmittel. Auch wenn die Differenz zwischen den einzelnen Werten zunächst eher gering ist, erreichen die Substanzen bei DMSO dennoch eine Gesamtverschiebung von **12o**:  $\Delta\lambda = 85$  nm und **12p**:  $\Delta\lambda = 90$  nm. Man kann diesen Verlauf also als positive Solvatochromie bezeichnen. Bei den Derivaten **12m** und **n** zeigt sich bei den Lösungsmitteln mit höheren Polaritäten, nach anfänglichem Anstieg (CCl<sub>4</sub> → Toluol), wieder ein Abfall der Emissionsmaxima, der so weit geht, dass in DMSO keine Emission mehr detektiert werden kann.



**Abb. 18:** Darstellung der Veränderungen der Fluoreszenz im Verlauf der Lösungsmittelreihe ( $\text{CCl}_4$ , Toluol,  $\text{CHCl}_3$ , MeOH, DMSO) von den Kupplungsprodukten.

### 5.2.3. Einfluss von Säure auf die spektroskopischen Eigenschaften der Kupplungsprodukte

Da die Basisstruktur schon über vier Stickstoffatome verfügt und da durch die Modifizierung mittels Sonogashira-Reaktion weitere Aminfunktionen (Derivate **12m** und **12n**) eingeführt worden sind, bestehen weitere Möglichkeiten für eine Protonierung - selbst Mehrfachprotonierungen scheinen nicht ausgeschlossen. Derartige Prozesse spielen wahrscheinlich schon bei der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel eine Rolle (siehe vorhergehender Abschnitt). Aus diesem Grund wurden qualitative Versuche zur Ermittlung einer Acidochromie der Verbindungen **12m-p** und als Referenz **2b** vorgenommen. Für die Messungen wurden die Verbindungen in Acetonitril gelöst und mit 0,2 molarer Salzsäure versetzt und anschließend die Absorptions- bzw. Emissionsdaten ermittelt (Tab. 12).

12	$\lambda_{\text{Max, Abs. in nm}}$		$\lambda_{\text{Max, Em. in nm}}$	
	ACN	ACN + $\text{H}^+$	ACN	ACN + $\text{H}^+$
<b>m</b>	438	424	488	554
<b>n</b>	415	439	475	567
<b>o</b>	429	456	571	528
<b>p</b>	422	450	554	521
<b>2b</b>	-	-	476	505

**Tab. 12:** Absorptions- und Emissionsmaxima der Kupplungsprodukte **12m-p** vor und nach dem Einfluss von 0,2 molarer Salzsäure.

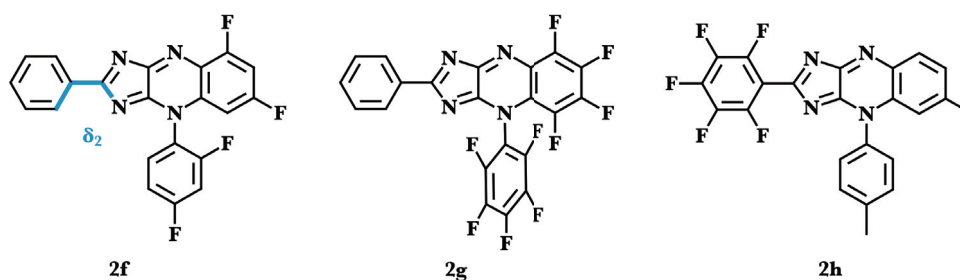
Wie auch schon bei Substanz **2b** beschrieben (Kap. 4.1, S. 30), zeigt sich bei den Kupplungsprodukten insbesondere beim Emissionsverhalten eine deutliche Auswirkung. Während die Aminosubstituenten in **12m** und **12n** bei Protonierung eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenlängen ( $\Delta\lambda = 66\text{-}92\text{ nm}$ ) bewirken, emittieren die beiden Methoxyderivate **12o** und **12p** bei niedrigeren Wellenlängen ( $\Delta\lambda = 33\text{-}43\text{ nm}$ ). Eine Deutung dieses Effekts ist momentan, unter anderem bedingt durch die Regioselektivität einer Protonierung, noch nicht möglich und bedarf weiterer Messungen, flankiert von quantenchemischen Berechnungen.



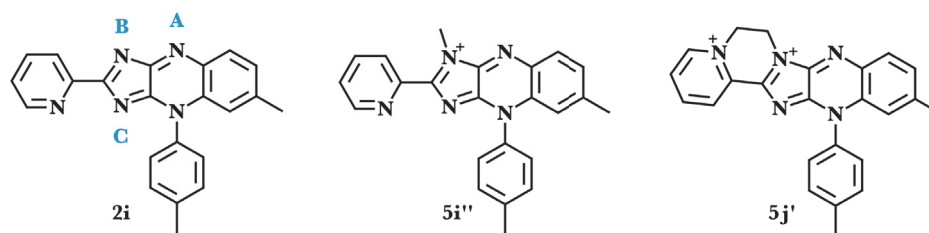
## 6. Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit werden grundlegende Eigenschaften der Klasse der 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline **2** als redoxaktive Fluorophore aufgezeigt. Es konnten erfolgreich repräsentative Vertreter synthetisiert und in Kombination von spektroskopischen und elektrochemischen Methoden mit anspruchsvollen DFT-Berechnungen umfangreich charakterisiert werden.

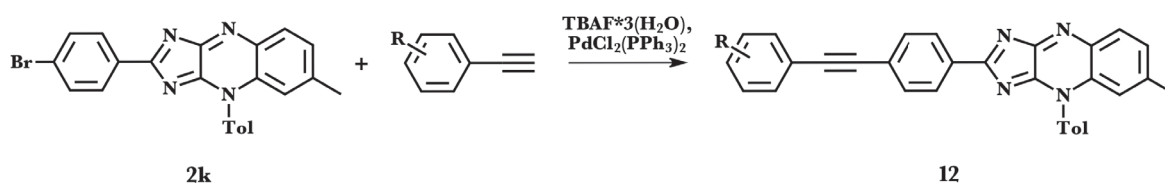
Anhand der Fluorderivate konnte der Einfluss von stark elektronenziehenden Substituenten auf das tricyclische System gezeigt werden. Bei dem spektroskopischen Verhalten der Verbindungen ist im Allgemeinen eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen zu beobachten (**2f**, **2g**), mit Ausnahme von **2h**, welches als einziges hypsochrom verschoben ist. Die Natur der Übergänge, die für die Absorption und Emission verantwortlich sind, kann mittels quantenchemischen Berechnungen auf eine lokale Anregung des  $\pi\pi^*$ -Systems zurückgeführt werden. Dabei beeinflusst der Winkel  $\delta_2$  die Interaktion zwischen den jeweiligen  $\pi$ -Systemen, was zu den beobachteten Auswirkungen führt. Elektrochemische Untersuchungen haben ergeben, dass bei den 4*H*-Imidazochinoxalinen zwei Reduktionsschritte vorliegen. Bemerkenswerter Weise ist nur der erste Schritt reversibel, während der zweite irreversibler Natur ist und offensichtlich keinen Einfluss auf den ersten Teilschritt ausübt. Eine Ausnahme bildet das Derivat **2g** - hier ist der zweite Reduktionsschritt weitestgehend reversibel. Elektronenziehende Gruppen üben auf diese Prozesse einen stabilisierenden Einfluss aus.



Die drei Azastickstoffe im Grundgerüst der Imidazochinoxaline sowie ein weiterer im Pyridylderivat (**2i**) bieten den Anlass, elektrophile Reaktionen zu studieren. Während selektive Oxidationen zu N-Oxiden nicht realisierbar waren, lieferten Protonierungen und Alkylierungen isolierbare Derivate. Als bevorzugter Angriffspunkt wurde das Stickstoffatom in Position B identifiziert, wobei eine sterische Hinderung der anderen Positionen als Ursache betrachtet werden muss. Die berechneten Elektronendichten für diese Position stehen im Einklang mit diesem Befund.



Mit einer Auswahl von Ethinyl-Komponenten konnten am Brom-Derivat **2k** erfolgreich Sonogashira-Reaktionen durchgeführt werden. Dabei wurde eine neue Gruppe an Verbindungen aus der Klasse der 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline erhalten. Diese Kupplungsprodukte **12** sind an der Luft stabil und zeigen, in Verbindung mit elektronenschiebenden Substituenten, Bathochromie im Absorptions- und Emissionsverhalten. Dies ist, quantenchemischen Berechnungen zu Folge, auf einen ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter der Übergänge zurückzuführen. Vertreter mit elektronenziehenden Komponenten konnten nach den bisherigen Synthesewegen nicht erhalten werden. Berechnungen zufolge ist jedoch eine hypsochrome Verschiebung der Absorption und Emission zu erwarten, da hier kein Charge-Transfer-Charakter vorhanden ist. In Lösung zeigen die Kupplungsprodukte eine starke Fluoreszenz, die in Abhängigkeit mit der Polarität des verwendeten Lösungsmittels steht. Chloroform nimmt dabei eine gesonderte Stellung ein. Bei den Derivaten **12o** und **p** kann man von einer positiven Solvatochromie sprechen, während die anderen Kupplungsprodukte diese Tendenz nicht aufweisen. Hier erfolgt in DMSO sogar ein vollständiges Quenchen der Fluoreszenz. Der Einfluss von Säure wird ebenfalls in der Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima sichtbar. Die durch Sonogashira-Kreuzkupplung erhältlichen Derivate sind diesen Befunden zufolge eine weitere Gruppe interessanter, funktioneller Fluorophore.



Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten einen interessanten Einblick in die Eigenschaften der Klasse der 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline und bilden die Grundlage zu weiteren Untersuchungen in den aufgezeigten Bereichen. So ist beispielsweise die Modifizierung des Synthesewegs der alkylierten Spezies nötig, um gegebenenfalls genauere Struktur-Aussagen zu den Produkten treffen zu können. Ebenso sollten durch weitgehende Variation der Kupplungsbedingungen Verbindungen mit Akzeptorgruppen als Pendants zu den hergestellten Donorderivaten synthetisiert werden, um die berechneten Parameter experimentell zu stützen. Da Derivat **2i** als Schlüsselprodukt für die

Darstellung eines breiten Spektrums von Kupplungsprodukten angesehen werden darf, sollten sich spätere Arbeiten einer optimalen Synthese für diese Spezies widmen.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Geräte, Reagenzien und Techniken

Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Chemikalien in kommerziell zugänglicher Qualität (Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar®, Acros Organics®) eingesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC-Fertigplatten verfolgt (MERCK). Die Detektion erfolgte per UV-Licht bei 254 oder 366 nm. Säulenchromatographische Trennung erfolgt auf Kieselgel (MERCK, Kieselgel 60, 0,04-0,06 mm).

Destillationen wurden per absteigender Destillation (Vigreux-Kolonne) durchgeführt. Unter Schutzgas durchgeführte Synthesen, wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Galen III (Cambridge Instruments®) gemessen und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Digital Division FTS 25 Spektrometer der Firma BioRad im ATR Verfahren. Die UV-vis Spektren wurden auf einem UNICAM UV 500-Spektrometer der Thermo Elektron Corporation bestimmt. Die Fluoreszenzspektren wurden auf einem FP-6500 von Jasco gemessen. Die Massenspektren wurden auf einem TRIO 200 von Fison oder einem FINNAGEN MAT DDQ 710 angefertigt, dabei bedeutet  $[M^+]$  = Molpeak.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Advanced AC200 (200 MHz), AC250 (250 MHz) oder AC400 (400 MHz) aufgenommen. Die Messung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur. Die Signale sind wie folgt aufgelistet: Wert der chemischen Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstanten, Integral). Dabei wird die Feinstruktur der Signale durch Abkürzungen s = Singulett, d = Duplett, dd = Doppelduplett, t = Triplett, m = Multipllett usw. angezeigt. Als interner Standard dienen dabei die Restprotonen Signale der deuterierten Lösungsmittel.

Die CVs wurden in Acetonitril (mit 0,25M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) unter einer mit Lösungsmittel gesättigten Argon-Atmosphäre gemessen. Der Ohmsche Widerstand, der kompensiert werden musste, wurde durch die Messung des Strömungswiderstands des Systems bestimmt, bei Potentialen bei denen der Faradaysche Strom vernachlässigbar klein war. Die Korrektur des Backgrounds wurde ausgeführt durch die Subtraktion der Stromkurven der reinen Elektrolyte (mit derselben Konzentration an Leitsalz) von den experimentellen CVs. Jedoch hat diese Methode nicht ausreichend funktioniert, da die Doppelschichtkapazität der Elektrode in Gegenwart der Verbindungen andere Werte aufwies, als bei den reinen Elektrolyten. Die

Referenzelektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril mit 0,25M Tetrabutylammoniumchlorid. Die Gegenelektrode war ein Platindraht. Als Arbeitselektrode diente ein Quecksilbertropfen der mit Hilfe einer „Controlled Growth Mercury Elektrode“ (CGME) für Bioanalytische Systeme, Inc., West Lafayette, erhalten wurde. Die typischen Maße des Quecksilbertropfens waren 3,8 mg der einer Fläche von 0,0207 cm<sup>2</sup> entsprach. Alle angegebenen Potentiale für **2b**, **2g** und **2h** beziehen sich auf das Ferrocenium/Ferrocen-Paar welches immer am Ende einer Serie von Experimenten gemessen wurde.

Die spektro-elektrochemischen Experimente von **2b** wurden unter der Verwendung eines Referenz 600 Potentiostaten in Kombination mit einem AvaSpec 2048 Spektrometer und einer AvaLight-DHc Lichtquelle (beide von Avantes, Apeldoorn, Niederlande) ausgeführt. Die Synchronisation zwischen Potentiostat und Spektrometer sowie die simultane Aufnahme der Spektren und Stromkurven wurden mit dem SPELCH Software-Modul, das in DigiElch8 enthalten ist, durchgeführt. Die optisch transparente Dünnschichtzelle mit einer optischen Weglänge von 0,2 mm wurde von Hartl entwickelt. Sie ist kommerziell über folgenden Link erhältlich: <http://uor.technologypublisher.com/technology/9096>. Die Zelle besteht aus zwei Platinnetzelektroden, die als Arbeits- und Gegenelektrode dienen. Die (pseudo) Referenzelektrode ist ein Silberdraht. In allen Experimenten war die Scan-Rate 5mV/s und das Spektrum von **2b** wurde als Referenzspektrum eingesetzt.

## 7.2. Allgemeine Synthesevorschrift der 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4H-imidazole (1)

Vorschrift A: Es werden 2 mmol des entsprechenden Oxalamidins in einem Schlenk-Gefäß vorgelegt. Die Apparatur wird sekuriert und im Stickstoff-Gegenstrom 100 mL ketyliertes Tetrahydrofuran zugegeben. Die Reaktionslösung wird mit einer Trockeneis/iso-Propanol Kältemischung gekühlt. Anschließend werden zunächst 4 mmol Methyllithium und dann 3 mmol des entsprechenden Säurechlorids hinzugegeben. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, wird die Mischung zur Trockne eingengt, in 100 mL Chloroform aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat wiederum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril oder Methanol umkristallisiert, gegebenenfalls säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol) gereinigt.

**Vorschrift B:** 2 mmol des entsprechenden Imidoylchlorids und 2 mmol des entsprechenden Benzamidin-Hydrochlorids werden in etwa 20 mL Acetonitril gelöst. Es werden 10 mmol Triethylamin hinzugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren für eine Stunde erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Acetonitril oder Methanol umkristallisiert, gegebenenfalls säulen-chromatographisch (Kieselgel, Toluol) gereinigt.

### 2-Phenyl-5-(2,4-difluorphenyl)amino-4-(2,4-difluorphenyl)imino-4*H*-imidazol (1f)

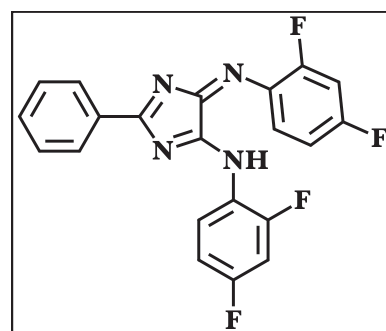
nach **Vorschrift B**

Ausbeute: 20 %, rote Kristalle; **Smp.:** 165 °C. **IR** (Methode):  $\nu$

= 3336, 3109, 3075, 1257  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  = 10.61 (s, 1H, NH); 8.40 (d,  $J$  = 4 Hz, 1H); 8.22 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 7.98-7.16 (m, 8H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):

$\delta$  = 180.63, 175.69, 170.88, 166.78, 160.65, 148.59, 129.30, 129.23, 129.03, 128.93, 128.65, 111.58, 111.39, 110.78, 104.58, 104.34, 104.30.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (200 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  = -105.46

(d,  $J$  = 10 Hz, 1F); -112.58 (d,  $J$  = 6 Hz, 1F); -116.55 (d,  $J$  = 6 Hz, 1F); -117.34 (d,  $J$  = 10 Hz, 1F). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 395 (40) + 396 (100) [ $\text{M}^+$ ] + 397 (52) + 398 (10) + 399 (2), 375 (4), 376 (17) + 377 (61) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ] + 378 (15) + 379 (2), 292 (11), 274 (10), 243 (14), 154 (52) + 155 (85) + 156 (30) + 157 (6), 139 (92) + 140 (47) + 141 (8), 103 (33), 91 (28), 76 (8), 63 (21), 43 (13), 28 (8). **UV-vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 481 nm - Schulter: 509 nm, 399 nm, 343 nm, 262 nm.



### 2-Phenyl-5-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)amino-4-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)imino-4*H*-imidazol (1g)

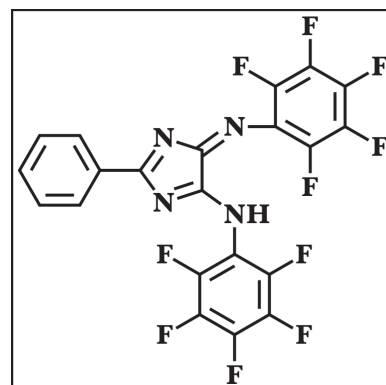
nach **Vorschrift B**

Ausbeute: 10% , oranges Pulver; **Smp.:** 190°C (Umwandlung in

**2g**, aus  $\text{CHCl}_3/\text{n-Heptan}$ ). **IR** (ATR):  $\nu$  = 3456, 3070, 3005, 2947, 1369  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$  = 8.19 (d,  $J$  = 4 Hz, 1H); 8.10 (d,  $J$  = 4 Hz, 1H); 7.81-7.75 (m, 1H); 7.66-7.59 (m, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  =

173.52, 173.05, 158.82, 155.25, 139.67, 138.75, 138.60, 137.22, 136.15, 135.61, 135.51, 129.54, 129.39, 129.37, 129.24, 126.0,

123.12, 122.96.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (200 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  = -149.52 (q,  $J$  = 22 Hz, 2F); -151.53 (d,



$\tilde{J} = 24$  Hz, 1F); -161.54 (t,  $\tilde{J} = 24$  Hz, 1F); -164.29 (q,  $\tilde{J} = 22$  Hz, 2F); -165.26 (dd,  $\tilde{J}^1 = 22$  Hz,  $\tilde{J}^2 = 2$  Hz, 1F). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 504 (94) [ $M^+$ ] + 505 (20) + 506 (5), 485 (100) + 486 (17) + 487 (2) [ $M^+ - F$ ], 381 (5) + 382 (1), 295 (5) + 296 (1) + 297 (4) + 298 (1), 252 (8), 208 (37) + 209 (3), 181 (8) + 182 (1), 103 (35) + 104 (12) + 105 (1), 76 (6) + 77 (6). **UV-vis** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 376$  nm, 356 nm.

### 2-(2,3,4,5,6-Pentafluorophenyl)-5-(*p*-tolyl)amino-4-(*p*-tolyl)imino-4*H*-imidazol (1h)

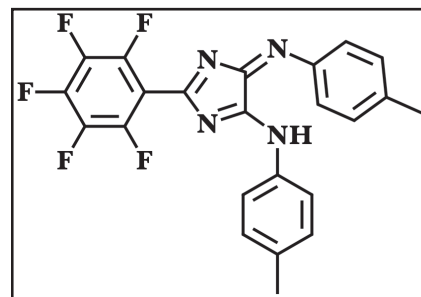
nach Vorschrift A

Ausbeute: 64,5 %, rote Kristalle; **Smp.**: 252°C (Zers.) **IR**

(ATR):  $\nu = 3332, 3066, 3024, 2920, 1319$   $cm^{-1}$ .  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta = 10.88$  (s, 1H, NH); 7.53 (d,  $\tilde{J} = 10$  Hz, 2H); 7.19 (d,  $\tilde{J} = 7.5$  Hz, 2H); 2.49 (s, 6H, 2  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (63 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 155.09, 137.85, 135.58, 134.07, 129.98, 129.75, 129.71, 123.99, 120.46, 119.79,$

30.84, 29.68, 21.24, 20.93, 20.90.  **$^{19}F$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -137.62$  (dd,  $\tilde{J}^1 = 8$  Hz,  $\tilde{J}^2 = 22$  Hz, 2H); -148.20 (t,  $\tilde{J} = 30$  Hz, 1H); -156.82 (m, 2H). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 441 (59) + 442 (92) [ $M^+$ ] + 443 (28) + 444 (5), 426 (27) + 427 (100) [ $M^+ - CH_3$ ] + 428 (31) + 429 (3), 351 (3), 336 (3), 291 (2), 248 (14), 234 (45), 219 (7), 194 (3), 167 (2), 158 (15), 132 (26), 117 (39), 104 (5), 91 (26), 77 (5), 65 (10).



### 2-(4-Bromophenyl)-5-(*p*-tolyl)amino-4-(*p*-tolyl)imino-4*H*-imidazol (1k)

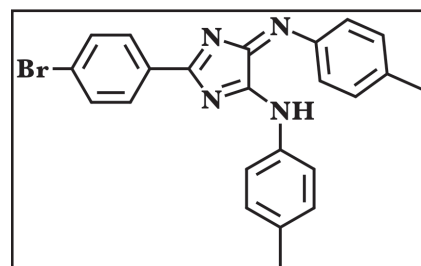
nach Vorschrift A

Ausbeute: 40,8 %, rote Kristalle; **Smp.**: 213 °C. **IR** (ATR):  $\nu$

= 3309, 3078, 3024, 2920, 2854, 1396, 813  $cm^{-1}$ .  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 9.29$  (s, 1H, NH); 8.42 (d,  $\tilde{J} = 8$  Hz, 2H); 7.67 (d,  $\tilde{J} = 8$  Hz, 2H); 7.55 (d,  $\tilde{J} = 8$  Hz, 2H); 7.29-7.18 (m, 6H).  **$^{13}C$ -NMR** (63 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 163.44, 157.43,$

136.93, 135.29, 133.73, 131.85, 131.44, 129.88, 129.75, 129.29, 123.71, 122.48, 119.76, 21.27, 20.96. **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 433 (20) + 432 (80) + 431 (71) [ $M^+$ ] + 430 (100) + 429 (74), 418 (8) + 417 (77) + 416 (33) + 415 (93), 248 (13), 234 (30), 183 (23), 157 (8), 117 (24), 91 (27), 65 (6).

**UV-vis** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 480$  nm - Schulter: 522 nm, 413 nm, 391 nm, 350 nm.



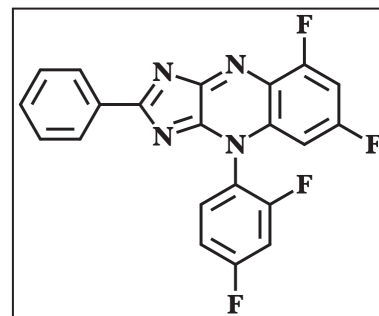
### 7.3. Allgemeine Synthesevorschrift der 2,5-Diaryl-4*H*-imidazo[4,5-*b*] chinoxaline (2)

Es werden 2 mmol des entsprechenden 4*H*-Imidazols und 10 mmol fein geriebenes Kaliumcarbonat in 20 mL Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren werden 6 mmol Cer(IV)ammoniumnitrat zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung eingeeengt, in 100 mL Chloroform gegeben und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert oder säulenchromatographisch (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/MeOH) gereinigt.

#### 8,10-Difluor-5-(2,4-difluorphenyl)-2-phenyl-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (2f)

Ausbeute: 28 %, gelbe Kristalle; **Smp.**: 276°C (Zers.). **IR** (ATR):

$\nu = 2920, 2850, 1338 \text{ cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.54\text{--}8.49$  (m, 4H); 8.31–8.27 (m, 1H), 7.55–7.51 (m, 2H), 7.12 (m,  $J^1$  9 Hz,  $J^2$  2 Hz,  $J^3$  0.6 Hz, 1H); 6.96 (dd,  $J^1$  9 Hz,  $J^2$  1.2 Hz, 1H); 6.75 (dd,  $J^1$  9 Hz,  $J^2$  1.2 Hz, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.54, 162.99, 158.85, 157.96, 156.28, 149.07, 134.67, 133.24, 132.17, 130.68, 130.31, 128.66, 119.09, 115.32, 113.48, 106.45, 102.16, 97.80$ .

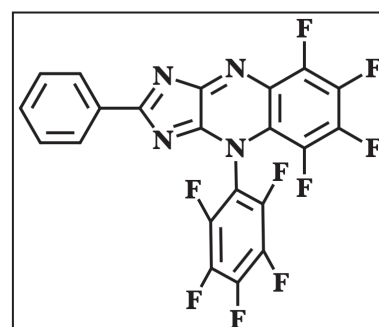


**<sup>19</sup>F-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -114.48$  (d,  $J$  10 Hz, 1F); -114.18 (d,  $J$  10 Hz, 1F); -104.09 (d,  $J$  10 Hz, 1F); -103.35 (d,  $J$  10 Hz, 1F). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 394 (100) [M<sup>+</sup>], 375 (34) [M<sup>+</sup>-F]. **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ . **Em** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 489,5 \text{ nm}$ .

#### 7,8,9,10-Tetrafluor-5-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-2-phenyl-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (2g)

2 mmol des 4*H*-Imidazols werden in 1 mL Acetonitril gelöst und zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Beim Abkühlen fällt das Produkt in feinen Nadeln aus und wird anschließend abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 32 %, gelbe Kristalle; **Smp.**: 256°C. **IR** (ATR):  $\nu = 3012$  (m), 2927 (m), 1369 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.56$  (d,  $J$  7 Hz, 2H), 7.62 (t,  $J$  7 Hz, 1H), 7.52 (t,  $J$  7 Hz,





2H). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 184.74, 162.35, 160.73, 155.08, 153.26, 149.29, 144.98, 142.43, 139.23, 134.53, 133.39, 131.06, 128.96, 125.19, 114.46, 102.59, 93.26. **<sup>19</sup>F-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -159.32 (dd,  $J'$  19 Hz,  $J''$  2 Hz, 2F); -158.30 (q,  $J$  10 Hz, 1F); -157.69 (t,  $J$  22 Hz, 1F); -150.86 (t,  $J$  22 Hz, 1F); -147.98 (t,  $J$  22 Hz, 1F); -144.41 (d,  $J$  19 Hz, 2F); -144.02 (q,  $J$  10 Hz, 1F). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 484 (100) [ $M^+$ ] + 485 (32) + 486 (3), 465 (54) [ $M^+$ -F] + 466 (12) + 467 (2), 381 (100) + 382 (12) + 383 (1), 362 (13), 310 (25), 279 (15), 242 (34), 205 (23), 162 (15), 117 (12), 103 (16), 93 (5), 76 (9), 69 (5), 51 (3), 28 (16). **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 388 nm. **Em** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 511 nm.

### 8-Methyl-5-(*p*-tolyl)-2-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (2h)

Ausbeute: 10 %, gelbe Kristalle; **Smp.**: 265°C (Zers.). **IR** (ATR):

$\nu$  = 2924, 2854, 2746, 1489 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 8.35 (d,  $J$  8 Hz, 1H); 7.61-7.52 (m, 3H); 7.43 (d,  $J$  8 Hz, 2H);

2.55 (d,  $J$  3 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.34,

159.34, 147.74, 146.28, 141.90, 139.66, 135.81, 132.71, 131.17,

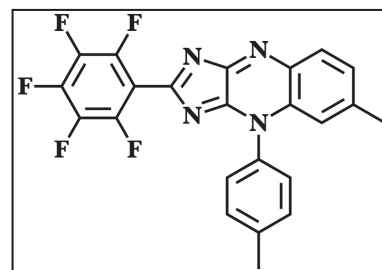
129.02, 128.72, 126.81, 116.26, 110.79, 109.99, 22.32, 21.45.

**<sup>19</sup>F-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -157.65 - -157.83 (m, 2F), -147.13 (t,  $J$  23 Hz, 1F), -134.21 (d,

$J$  20 Hz, 2F). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 439 (61) + 440 (89) [ $M^+$ ] + 441 (33) + 442 (5), 425 (100) +

426 (30) + 427 (5) [ $M^+$ -CH<sub>3</sub>], 246 (13), 232 (10), 219 (21) + 220 (19), 205 (25), 194 (5), 123 (8),

89 (8), 65 (10). **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 371 nm. **Em** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 475 nm.



### 8-Methyl-5-(*p*-tolyl)-2-(*p*-bromophenyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (2k)

Ausbeute: 50 %, gelbes Pulver; **Smp.**: 292-297°C. **IR** (ATR):  $\nu$  =

3060, 3044, 2968, 2918, 1384, 829, 810. cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR**

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.43 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 8.23 (d,  $J$  =

8 Hz, 1H); 7.60-7.44 (m, 7H); 7.17 (s, 1H); 2.60 (s, 3H); 2.49 (s,

3H). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 180.18, 160.79, 148.03,

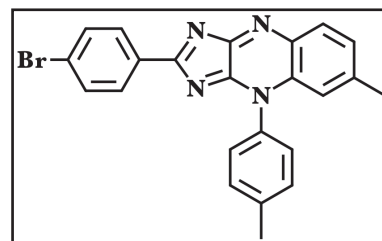
140.77, 140.24, 136.66, 133.10, 132.11, 131.74, 131.29, 130.94, 130.59, 129.07, 127.92, 127.24,

127.12, 116.19, 22.13, 21.48. **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 432 (3) + 431 (22) + 430 (72) + 429 (71) [ $M^+$ ]

+ 428 (79) + 427 (52), 416 (10) + 415 (100) + 413 (77), 334 (6), 246 (32) + 247 (10), 219 (18),

205 (23), 183 (19), 102 (22), 83 (22), 65 (9). **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 407 nm. **Em** (CHCl<sub>3</sub>):

$\lambda_{\max}$  = 481 nm.



**8-Methyl-5-(*p*-tolyl)-2-(2-pyridyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (2i)**

Ausbeute: 63 %, gelbe Kristalle; **Smp.**: >320 °C (Zers.). **IR**

(ATR):  $\nu = 3047, 2908, 2854, 1342 \text{ cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.83$  (d,  $J = 4 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.72$  (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.29$

(d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H);  $7.84$  (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 1H);  $7.52$ - $7.35$  (m, 6H);  $7.17$

(s, 1H);  $2.54$  (s, 3H);  $2.49$  (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

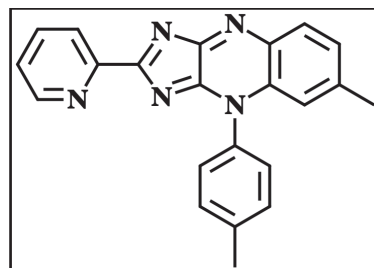
$\delta = 179.83, 160.64, 151.54, 150.38, 147.91, 140.81, 140.75,$

$136.90, 136.61, 132.99, 131.05, 130.75, 129.39, 128.11, 127.31, 125.77, 125.44, 116.36, 22.21,$

$21.41$ . **MS** (EI):  $m/z$  (%) =  $352$  (7) +  $351$  (37) [ $\text{M}^+$ ] +  $350$  (38),  $337$  (16) +  $336$  (100),  $273$  (7),

$246$  (10),  $219$  (4),  $205$  (7),  $152$  (7),  $105$  (5),  $78$  (6). **UV-vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) =  $383$  (4.4) nm.

**Em** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 481 \text{ nm}$ .

**8-Methyl-5-(*p*-tolyl)-2-(4-ethynylphenyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (2l)**

**Vorschrift A:** 2 mmol des Bromderivats **2k**, 5-mol% Kupferiodid und 3 mmol Triethylamin werden in etwa 30 mL ketyliertem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird für etwa 30 Minuten über ein Gaseinleitungsrohr im Stickstoffstrom entgast. Anschließend werden 2 mmol Trimethylsilylacetylen und 5-mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) gereinigt. Anschließend wird das Produkt zum Abspalten der Schutzgruppe in einer Mischung aus 30 mL Methanol und 20 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Die Lösung wird mit weiteren 30 mL Dichlormethan verdünnt und dreimal mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, der Feststoff abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird abschließend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ) gereinigt.

Ausbeute: 32 %, gelbes Pulver;  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 8.51$  (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H);  $8.22$  (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H);  $7.58$ - $7.424$

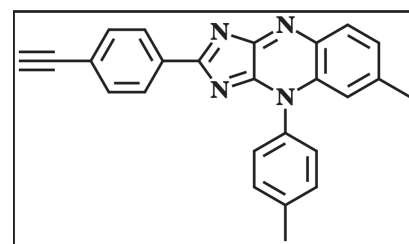
(m, 7H);  $7.15$  (s, 1H);  $3.22$  (s, 1H);  $2.58$  (s, 3H);  $2.48$  (s, 3H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 180.35, 161.01, 148.06,$

$140.72, 140.18, 136.62, 133.47, 133.09, 132.17, 130.93,$

$130.57, 129.59, 129.06, 127.85, 127.23, 125.58, 116.16$ .

**MS** (EI):  $m/z$  (%) =  $375$  (38) +  $374$  (100) [ $\text{M}^+$ ] +  $373$  (50),  $360$  (19) +  $359$  (87),  $247$  (29) +  $246$  (84),  $232$  (16),  $219$  (30),  $205$  (24),  $187$  (48),  $179$  (35),  $149$  (16),  $127$  (9),  $92$  (10),  $84$  (29),  $77$  (10),  $65$  (18),  $51$  (27),  $49$  (87).

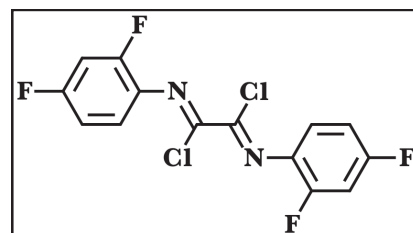


#### 7.4. Allgemeine Synthesevorschrift der Bisimidoylchloride (3)

Es werden 2 mmol des entsprechenden Oxalsäureamids und 4 mmol Phosphorpentachlorid in 500 mL Toluol suspendiert und anschließend zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion ist beendet, sobald die Lösung klar ist und keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt ist wird sie zur Trockne eingengt und der Rückstand aus n-Heptan umkristallisiert.

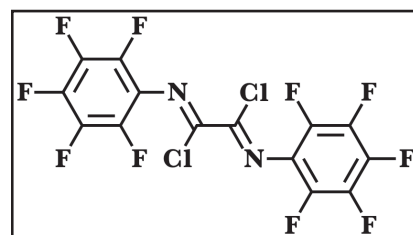
##### N,N'-Bis-(2,4-difluorphenyl)oxalimidoylchlorid (3f)

Ausbeute: 93%, gelbe nadelförmige Kristalle; **Smp.**: 168°C (Zers.). **IR** (ATR):  $\nu$  = 3360, 3332, 3073, 3052, 1744, 1710, 1674, 1660, 1605, 1532, 1497, 1427, 1357, 1292, 1270, 1194, 1139, 1094, 965, 869, 836, 812, 740, 708, 677, 634, 606, 568, 532, 510, 460, 430  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.18-7.12 (m, 2H), 6.99-6.94 (m, 4H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.33, 159.36, 154.54, 130.22, 122.73, 111.69, 105.36.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -117.21 (d,  $J$  = 8 Hz, 2F); -111.65 (d,  $J$  = 8 Hz, 2F). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 351 (7) + 350 (62) [ $\text{M}^+$ ] + 348 (100), 329 (6), 177 (17) + 176 (25) + 175 (50) + 174 (72), 139 (17), 113 (8), 63 (5). **EA**: ber. C 48.17, H 1.73, N 8.02; gefunden: C 48.41, H 1.85, N 8.05.



##### N,N'-Bis(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)oxalimidoylchlorid (3g)

Ausbeute: 10%, gelbe nadelförmige Kristalle. **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 456 (6) [ $\text{M}^+$ ], 228 (99), 209 (1), 193 (45), 183 (5), 167 (26), 148 (4), 124 (12), 117 (33), 98 (5), 93 (9), 69 (1).



#### 7.5. Allgemeine Synthesevorschrift der Oxalsäureamide (4)

2 mmol des entsprechenden Anilins und 2 mmol Triethylamin werden in 200 mL Toluol unter Eiskühlung vorgelegt. Eine Lösung von 1 mmol Oxalylchlorid in 50 mL Toluol langsam zuge tropft. Nachdem die Lösung vollständig zugegeben ist, wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, dreimal mit Methanol, einmal mit Wasser und noch einmal mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

**N,N'-Bis-(2,4-difluorphenyl)oxalsäureamid (4f)**

Ausbeute: 96%, farbloses Pulver; **Smp.**: 243°C. **IR** (ATR):  $\nu$  =

3332, 3073, 1672, 1527, 1430, 1291, 1259, 1138, 1099  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 10.55 (s, 2H); 7.67-7.61

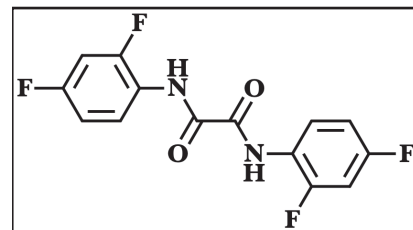
(m, 2H); 7.41-7.25 (m, 2H); 7.15 (t,  $J$  = 8 Hz, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**

(100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 161.74 (d,  $J$  = 12 Hz), 159.30 (d,  $J$  = 12 Hz), 157.41 (d,  $J$  = 13 Hz),

154.92 (d,  $J$  = 13 Hz), 128.17 (dd,  $J_1$  = 7,  $J_2$  = 3 Hz), 111.90 (dd,  $J_1$  = 19,  $J_2$  = 4 Hz), 105.00

(dd,  $J_1$  = 24 Hz,  $J_2$  = 2 Hz).  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = -116.72 (s, 2F); -112.60 (d,  $J$

= 6 Hz, 2F). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 313 (11) + 312 (100) [ $\text{M}^+$ ], 156 (18).

**N,N'-Bis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)oxalsäureamid (4g)**

Ausbeute: 20%; farbloses Pulver; **IR** (ATR):  $\nu$  = 3242, 3078,

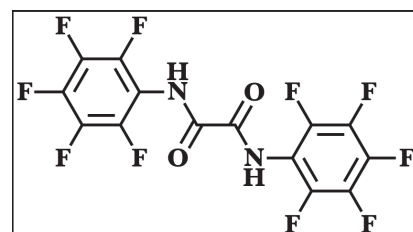
3040, 2992, 1715, 1655, 1524, 1443.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,

$\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 11.28 (s, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,

$\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 160.15, 151.94, 141.96, 136.52 (d,  $J$  = 12 Hz),

112.12 (d,  $J$  = 16 Hz). **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 421 (18) + 420

(100) [ $\text{M}^+$ ], 210 (23) + 209 (44), 155 (33), 93 (4), 69 (6), 59 (17), 45 (4), 28 (16).



## 7.6. Synthesevorschriften der Reaktionen des Pyridylderivats 2i mit ausgewählten Elektrophilen

### 7.6.1. Allgemeine Synthesevorschrift zur Reaktion von 2i mit Methyljodid

2 mmol des Imidazochinoxalins **2i** werden in 50 mL Aceton gelöst. Unter Rühren werden 6 mmol Methyljodid zugegeben und die Mischung auf Rückfluss erhitzt. Nach etwa einer Stunde Reaktionszeit wird die Reaktionslösung zur Trockne eingengt.

**1,8-Dimethyl-5-(*p*-tolyl)-2-(2-pyridyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (5i'')**

dunkelgrünes Pulver;  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 8.99

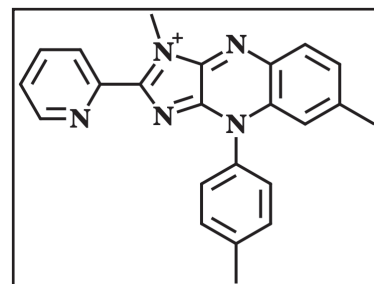
(d,  $J$  = 4 Hz, 1H); 8.52 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H); 8.42 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H);

8.14 (t,  $J$  = 7 Hz, 1H); 8.00 (d,  $J$  = 8 Hz); 7.81 (t,  $J$  = 6 Hz);

7.67-7.60 (m, 4H); 7.47 (s, 1H); 4.55 (s, 3H); 2.55 (s, 3H); 2.48 (s,

3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 165.39, 150.94,

148.15, 146.88, 145.83, 143.59, 142.16, 138.79, 137.45, 132.87,



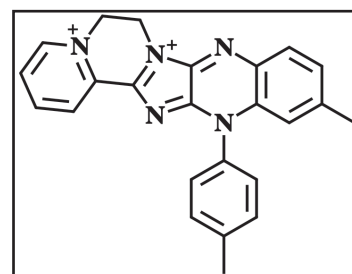
131.86, 131.29, 130.24, 128.43, 127.92, 127.67, 127.38, 117, 74, 33.88, 22.48, 21.53. **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 367 (20) + 366 (100) [ $M^+$ ], 274 (27), 142 (88), 127 (29), 28 (20).

### 7.6.2. Allgemeine Synthesevorschrift zur Reaktion von **2i** mit 1,2-Dibromethan

2 mmol des Imidazochinoxalins **2i** werden in etwa 3 mL 1,2-Dibromethan suspensiert. Die Mischung wird unter Rühren auf 90°C erhitzt. Nach vier Stunden Reaktionszeit wird die abgekühlte Lösung filtriert und der Feststoff mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet.

### 7-Methyl-10-(p-tolyl)-1.3.10.19-pentazapentacyclo[11.8.0.02,11.04,9.014,19]-henicos-1(13),2,4(9),5,7,11,14(19),15,17-nonaen (5j')

braunes Pulver. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.6 (d,  $J$  = 4 Hz, 1H), 8.94-8.82 (m, 2H), 8.61 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 8.56-8.53 (m, 1H), 8.47-8.43 (m, 1H), 7.72-7.67 (m, 4H), 7.57 (s, 1H), 5.50 (m, 2H), 5.28 (t,  $J$  = 6 Hz, 2H), 2.5 (s, 6H).



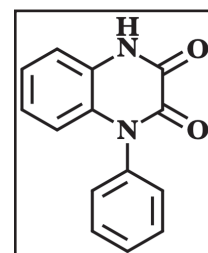
## 7.7. Synthesevorschriften zu den Zwischenstufen und Ausgangsstoffen der alternativen Synthesewege bezüglich der Darstellung von **2l**

### 7.7.1. Syntheseweg nach FLEISCHHAUER (Schema 17, Kap. 5.1, S. 39)

#### 1-Phenylchinoxalin-2,3(1*H*,4*H*)-dion (**A**)

2 mmol N-Phenylphenylendiamin werden mit 10 mmol Oxalsäurediethylester für 24 Stunden auf etwa 160°C erhitzt. Das, bei der Kondensationsreaktion entstehende, Ethanol wird kontinuierlich mit Hilfe einer Heizpistole abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird mittels Vakuumdestillation zur Trockne eingengt und mit Chloroform gewaschen.

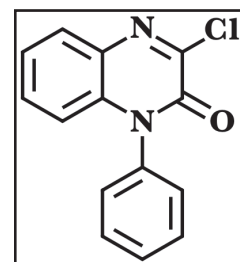
Ausbeute: 80 %; farblose Kristalle; **Smp.**: >300°C Zers. **IR** (ATR):  $\nu$  = 3564, 3190, 3001, 2916, 1678, 1589  $\text{cm}^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 12.11 (s, 1H); 7.67-7.48 (m, 3H); 7.42-7.33 (m, 2H); 7.23 (dd, 1H,  $J_1$  = 7.8 Hz,  $J_2$  = 1.3 Hz); 7.12 (dt, 1H,  $J_1$  = 7.5 Hz,  $J_2$  = 1.2 Hz); 6.96 (dt, 1H,  $J_1$  = 7.5 Hz,  $J_2$  = 1.5 Hz); 6.30 (dd, 1H,  $J_1$  = 8.2 Hz,  $J_2$  = 1.2 Hz). **<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 155.03, 154.19, 136.41, 130.06, 129.02, 128.56, 128.45, 125.58, 123.44, 122.79, 115.53, 115.42. **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 238 (100) [ $M^+$ ], 210 (73), 181 (42), 168 (13), 154 (5), 105 (4), 90 (4), 77 (13), 66 (3), 51 (7).



**3-Chlor-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on (B)**

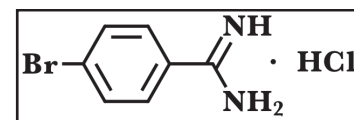
2 mmol des Chinoxalindions werden in 25 mL Toluol vorgelegt und mit 2,4 mmol Thionylchlorid und einer katalytischen Menge DMF (0,02 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 110°C erhitzt. Die entstehenden Gase (SO<sub>2</sub>/HCl) werden abgeleitet und neutralisiert. Die Reaktion ist beendet, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu erkennen ist (2-4 Stunden). Anschließend wird die Reaktionslösung etwa zur Hälfte eingengt und mit dem gleichen Volumen an n-Heptan versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 80%, farblose Kristalle, **Smp.**: 196,5°C. **MS** (EI) m/z (%) = 259 (8) + 258 (43) + 157 (37) + 156 (100) [M<sup>+</sup>] + 155 (61), 228 (22), 221 (7), 193 (24), 166 (11), 139 (6), 96 (4), 84 (7), 77 (11), 63 (3), 51 (8), 39 (3). **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, THF-d<sub>4</sub>): δ = 7.76 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 7.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.7 Hz); 7.67-7.48 (m, 3H); 7.43-7.25 (m, 4H); 6.65 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 8.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz). **<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, THF-d<sub>4</sub>): δ = 148.73, 147.45, 134.61, 133.09, 129.62, 128.24, 128.03, 127.29, 126.84, 126.47, 121.70, 113.54.

**4-Brombenzamidinium-chlorid (S. 39)<sup>[66]</sup>**

2 mmol 4-Brombenzonitril werden in 300 mL ketyliertem Methanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Bei 35°C und unter Rühren wird eine katalytische Menge Natrium (ca. 0,1 g) hinzugegeben und die Reaktionsbedingungen für 48 Stunden beibehalten. Es werden 2 mmol Ammoniumchlorid im Stickstoff-Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsbedingungen für weitere 24 Stunden beibehalten. Anschließend wird die Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand dreimal mit 100 mL Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird in Ethanol gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt.

Ausbeute: 70%, farbloses Pulver; **Smp.**: 231°C subl. **IR** (ATR): ν = 3444, 3051, 3035, 2966, 1670, 1593, 705 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.41 (s, 1H, NH), 7.85-7.78 (m, 4H), 3.36 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 165.43,



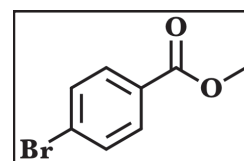
132.42, 130.64, 128.09, 127.62. **MS** (EI): m/z (%) = 201 (61) + 200 (80) + 199 (66) + 198 (100) [M<sup>+</sup>], 185 (6) + 184 (73) + 183 (16) + 182 (77) + 181 (15), 103 (17), 91 (5), 77 (10), 76 (19), 65 (3), 59 (7), 50 (14), 43 (21).

### 7.7.2. Syntheseweg nach KLIMAS (Schema 18, Kap. 5.1, S. 40)

#### Methyl-4-Brombenzoat

20 mmol *p*-Brombenzoesäure werden in 50 mL Methanol vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 0,5 mL Schwefelsäure zugegeben und die Mischung für 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung zur Trockne eingengt. Der entstehende Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit 3%-iger Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Zur Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert.

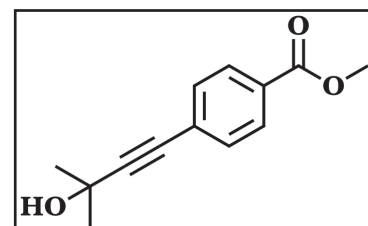
Ausbeute 96 %; farblose Kristalle; **Smp.**: 80°C. **IR** (ATR)  $\nu$  = 2951, 2850, 1712, 1273, 1176, 756  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.86 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 7.57 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 3.91 (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.33, 131.69, 131.09, 129.03, 128.02, 52.26. **MS** (EI)  $m/z$  (%) = 216 (46) + 215 (7) + 214 (51) [ $\text{M}^+$ ], 186 (7) + 185 (100) + 184 (5) + 183 (97), 157 (30) + 155 (32), 135 (4), 104 (5), 76 (22) + 77 (25) + 74 (17), 50 (20), 38 (4), 29 (5).



#### Methyl-4-(3-hydroxy-3-methylbut-1-yn-1-yl)benzoat

20 mmol des Methyl-4-Brombenzoats werden zusammen mit 24 mmol 2-Methyl-3-butyn-1-ol in 30 mL Triethylamin vorgelegt und die Mischung 30 Minuten lang im Stickstoffstrom entgast. Anschließend werden 5 mol-% Kupferiodid, 5 mol-% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 10 mol-% Triphenylphosphin zugeben und die Reaktionslösung für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird der entstehende Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Dieses wird dann zur Trockne eingengt, der Rückstand in Ether aufgenommen und mit Wasser und 3%-iger Salzsäure solange gewaschen, bis die Lösung neutral ist. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und erneut zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 65 %; farblose Kristalle; **Smp.**: 86,5°C. **IR** (ATR)  $\nu$  = 3441, 3205, 2985, 2951, 2846, 2164, 1712, 1435, 1381, 1273, 1165, 1107  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.96 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 7.45 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 3.91 (s, 3H); 1.62 (s, 6H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.53, 131.53, 129.40 (d,  $J$  =



7 Hz), 127.46, 96.76, 81.41, 65.58, 52.22, 31.34. **MS** (EI)  $m/z$  (%) = 218 (22) [ $\text{M}^+$ ], 203 (100), 187 (4), 159 (15), 144 (5), 129 (7), 115 (11), 101 (5), 86 (3), 72 (3), 43 (12).



### 7.8. Allgemeine Synthesevorschrift für die 4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline via Kreuzkopplungsreaktion (Sonogashira) (12)

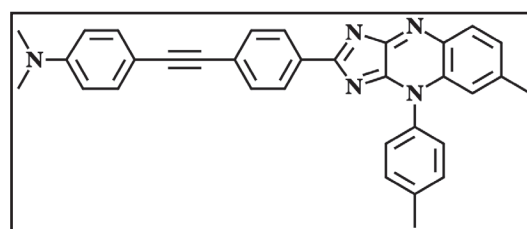
Vorschrift A: 2 mmol des Bromderivats **2k**, 5-mol% Kupferiodid und 3 mmol Triethylamin werden in etwa 30 mL ketyliertem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird für etwa 30 Minuten über ein Gaseinleitungsrohr im Stickstoffstrom entgast. Anschließend werden 2 mmol Trimethylsilylacetylen und 5 mol-% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und die Reaktionsmischung für drei Stunden auf 80°C erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) gereinigt.

Vorschrift B: 2 mmol des Bromderivats **2k**, 3 mmol des entsprechenden terminalen Alkins, 3 Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF\*3H<sub>2</sub>O) und 3 mol-% Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid werden unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Die Mischung wird für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit lässt man die Schmelze abkühlen. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und anschließend in Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/MeOH) gereinigt.

#### **N,N-Dimethyl-4-((4-(8-methyl-5-(*p*-tolyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin-2-yl)phenyl)ethinyl)anilin (12m)**

Ausbeute: 54 %; rotes Pulver; **Smp.:** 274°C (Zers.).

**IR** (ATR)  $\nu$  = 3186, 3062, 2889, 2804, 1438, 1334 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.52 (d,  $J$  = 10 Hz, 2H); 8.23 (d,  $J$  = 10 Hz, 1H); 7.58-7.40 (m, 10H); 7.15 (s, 1H); 6.66 (d,  $J$  = 10 Hz, 2H); 3.00 (s, 6H); 2.59 (s, 3H); 2.48 (s, 3H). **<sup>13</sup>C-NMR** (63 MHz,



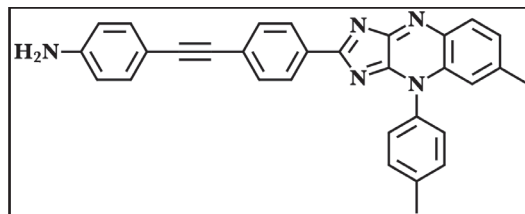
CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 150.27, 140.34, 136.77, 131.29, 130.54, 129.87, 128.10, 125.00, 116.22, 111.81, 109.61, 94.50, 88.05, 40.18, 22.16, 21.51. **MS** (EI)  $m/z$  (%) = 494 (60) + 493 (100) [ $M^+$ ], 478 (14), 428 (34), 413 (22), 265 (8), 246 (38), 214 (8), 205 (7), 183 (23), 148 (6), 91 (6), 83 (80), 71 (7), 47 (17), 42 (14), 28 (11). **UV-vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 452 nm. **Em** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 635.5 nm.



**4-((4-(8-Methyl-5-(*p*-tolyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin-2-yl)phenyl)ethynyl)anilin (12n)**

Ausbeute: 40 %; rotes Pulver; **Smp.**: 290°C (Zers.).

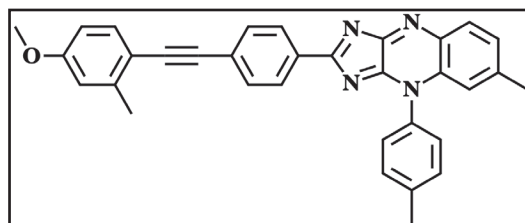
**IR** (ATR)  $\nu$  = 3475, 3028, 2924, 2858, 1739, 1589, 1438, 1369, 817, 756  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.54 (d,  $J$  = 10 Hz, 2H); 8.24 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 7.71-7.34 (m, 8H); 7.16 (s, 1H); 6.64 (d,  $J$



= 10 Hz, 2H); 2.59 (s, 3H); 2.49 (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 146.99, 140.75, 140.15, 138.95, 138.74, 132.16, 130.96, 129.88, 129.09, 128.39, 127.94, 126.82, 116.18, 114.72, 87.84, 22.15, 21.51. **MS** (EI)  $m/z$  (%) = 465 (28) [ $\text{M}^+$ ], 450 (8), 265 (35), 246 (19), 232 (39), 225 (59), 218 (100), 205 (18), 190 (22), 83 (13). **UV-vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 432 nm. **Em** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 593 nm.

**2-(4-((4-Methoxy-2-methyl(phenyl)ethynyl)phenyl)-8-methyl-5-(*p*-tolyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (12o)**

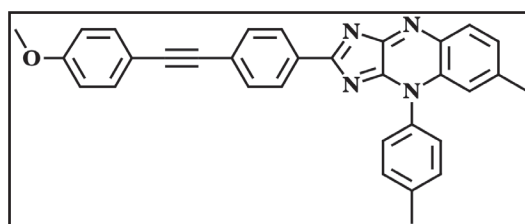
Ausbeute: 61 %; oranges Pulver; **Smp.**: 296°C (Zers.). **IR** (ATR)  $\nu$  = 3047, 2920, 2843, 1438, 1338, 1087, 810, 756, 705  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.54 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 8.24 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H); 7.60-7.42 (m, 8H); 7.16 (s, 1H); 6.78-6.70 (m,



2H); 3.82 (s, 3H); 2.60 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.49 (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 180.59, 161.11, 159.82, 148.18, 142.20, 140.67, 139.96, 136.61, 133.35, 133.12, 132.38, 131.31, 130.93, 130.52, 129.72, 129.05, 127.76, 127.64, 127.26, 116.14, 115.14, 111.33, 92.32, 91.52, 55.24, 22.14, 21.52, 21.04. **MS** (EI)  $m/z$  (%) = 494 (100) [ $\text{M}^+$ ], 479 (17), 265 (7), 247 (12), 240 (14), 218 (11), 203 (7), 83 (64), 47 (17), 35 (6). **UV-vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 434 nm. **Em** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 528.5 nm.

**2-(4-((4-Methoxy-2-methyl(phenyl)ethynyl)phenyl)-8-methyl-5-(*p*-tolyl)-4*H*-imidazo[4,5-*b*]chinoxalin (12p)**

Ausbeute: 60 %; oranges Pulver; **Smp.**: 280°C (Zers.). **IR** (ATR)  $\nu$  = 3055, 2908, 2843, 1438, 1338, 1126, 833, 810  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.54 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H); 8.23 (d,  $J$  = 10 Hz, 1H);



7.60-7.43 (m, 9H); 7.16 (s, 1H); 6.88 (d,  $J = 8$  Hz, 2H); 3.84 (s, 3H); 2.59 (s, 3H); 2.49 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 180.64, 161.06, 159.84, 140.68, 139.99, 136.61, 133.19, 133.11, 132.47, 131.45, 130.94, 130.54, 129.70, 129.05, 127.78, 127.36, 127.25, 116.15, 115.08, 114.04, 92.13, 88.28, 55.30, 22.14, 21.51$ . **MS** (EI)  $m/z$  (%) = 480 (100) [ $\text{M}^+$ ], 465 (18), 450 (4), 430 (7), 413 (4), 277 (3), 83 (3), 35 (3). **UV-vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 436$  nm. **Em** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 521$  nm.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] a) Tanaka, K.; Miura, T.; Umezawa, N.; Urano, Y.; Kikuchi, K.; Higuchi, T.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2530. b) Robertson, T. A.; Bunel, F.; Roberts, M. S. *Cells* **2013**, 2, 591.
- [2] Sameiro, M.; Gonçalves, T. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 190.
- [3] Endesfelder, U.; Malkusch, S.; Flottmann, B.; Mondry, J.; Liguzinski, P.; Verveer, P. J.; Heilemann, M. *Molecules* **2011**, 16, 3106.
- [4] a) Casu, M. B.; Imperia, P.; Schrader, S.; Falk, B. *Surf. Sci.* **2001**, 482, 1205. b) Casu, M.B.; Imperia, P.; Schrader, S.; Falk, B.; Jandke, M.; Strohmriegel, P. *Synth. Met.* **2001**, 124, 79.
- [5] Hagfeldt, A.; Bocholt, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Petterson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- [6] Szatmári, S.; Schäfer, F. P. *Appl. Phys. B* **1988**, 46, 305.
- [7] a) Stöckner, F.; Beckert, R.; Gleich, D.; Birckner, E.; Günther, W.; Görls, H.; Vaughan, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1237. b) Bührdel, G.; Beckert, R.; Petrlikova, E.; Herzigova, P.; Klimesova, V.; Fleischauer, J.; Görls, H. *Synthesis* **2008**, 19, 3071. c) Bührdel, G.; Beckert, R.; Herzigova, P.; Petrlikova, E.; Schuch, D.; Birckner, E.; Görls, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3404.
- [8] a) S. Herzog, *Diplomarbeit* „Oxidative ortho-Anellierung - Synthesestrategie für ringfusionierte Pyrazine“, 2009; AG Beckert, FSU Jena. b) Herzog, S.; Bürdel, G.; Beckert, R.; Klimas, S.; Wörthwein, E.-U.; Grimme, S.; Görls, H. *Synthesis* **2009**, 23, 4049.
- [9] a) Matschke, M.; Beckert, R.; *Molecules* **2007**, 12, 723. b) Matschke, M.; Blumhoff, J.; Beckert, R. *Tetrahedron* **2008**, 7815. c) Atzrodt, J.; Brandenburg, J.; Käßplinger, C.; Beckert, R.; Günther, W.; Görls, H.; Fabian, J. *J. Prakt. Chem.* **1997**, 229, 729. d) Beckert, R.; Hippus, C.; Gebauer, T.; Stöckner, F.; Lüdigg, C.; Weiß, D.; Raabe, D.; Günther, W.; Görls, H. *Z. Naturforsch.* **2006**, 61B, 437. e) Atzrodt, J.; Beckert, R.; Görls, H. *Heterocycles* **1999**, 51, 763. f) Gebauer, T.; Beckert, D.; Weiß, D.; Knop, K.; Käßplinger, C.; Görls, H. *Chem. Commun.* **2004**, 1860. g) Matschke, M.; Käßplinger, C.; Beckert, R. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8586. h) Matschke, M.; Beckert, R.; Kubicova, L.; Biskup, C. *Synthesis* **2008**, 2957.
- [10] Deuchert, K.; Hünig, S. *Angew. Chem.* **1978**, 90, 927.
- [11] a) Cho, N.; Han, J.; Song, K.; Kang, M. S.; Jun, M. J.; Kang, Y.; Ko, J. *Tetrahedron* **2014**, 70, 427. b) Preat, J.; Jacquemin, D.; Perpète, E. A. *Dyes and Pigments* **2007**, 72, 185.

- [12] Kaim, W. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 201.
- [13] a) Boger, D.; Weinreb, S. *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego 1987. b) Orsini, F.; Sala, G. *Tetrahedron* **1989**, 45, 6531.
- [14] Jutz, J. *Topics Curr. Chem.* **1978**, 73, 125.
- [15] a) Dewar, M. J. S.; King, F. E. *J. Chem. Soc.* **1945**, 114. b) Allen, C. F. H.; Bell, A. *Org. Synth.* **1946**, 26, 11.
- [16] a) Boyd, G. V.; Lindey, P. F.; Nicolaou, G. A. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 1105. b) Blatter, H. M.; Lukaszewski, H. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 855. c) Höfle, G.; Lange, B. *Angew. Chem.* **1977**, 89, 742. d) Goerdeler, J.; Weber, D. *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3475.
- [17] a) Schröder, G.; Lüttke, W. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2175. b) Yoneda, F.; Higuchi, M. Kawamura, M. *Heterocycles* **1976**, 4, 1659.
- [18] a) Klötgen, S.; Würthwein, E.-U. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 7065. b) Klötgen, S.; Fröhlich, R. Würthwein, E.-U. *Tetrahedron* **1996**, 52, 14801. c) Gerdes, K.; Sagar, P.; Fröhlich, R. Wibbeling, B.; Würthwein, E.-U. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3465. d) Sajitz, M.; Fröhlich, R.; Salorinne, K.; Würthwein, E.-U. *Synthesis* **2006**, 2183. e) Lyaskovsky, V.; Bergander, K. Fröhlich, R.; Würthwein, E.-U. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1049.
- [19] Dave, Ch. G.; Shah, R. D. *Molecules* **2002**, 7, 554.
- [20] Pettit, G. R.; Thornhill, A. J.; Moser, B. R.; Hogan, F. *J. Nat. Prod.* **2008**, 71, 1561.
- [21] a) Miao, Q.; Nguyen, T. Q.; Someya, T.; Blanchet, G. B.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10284. b) Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Niihara, N.; Otsubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5084. c) Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Graham, T. O. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 2066. d) Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Breen, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8812.
- [22] Seillan, C.; Brisset, H.; Siri, O. *Org. Lett.* **2008**, 10, 18, 4013.
- [23] Ma, Y.; Sun, Y.; Liu, Y.; Gao, J.; Chen, S.; Sun, X.; Qui, W.; Yu, G.; Cui, G.; Hu, W.; Zhu, D. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4894.
- [24] a) Badger, G. M.; Pettit, R. *J. Chem. Soc.* **1951**, 321. b) Stille, J. K.; Mainen, E. L. *Macromolecules* **1968**, 1, 36. c) Jenekhe, S. A.; Johnson, P. O. *Macromolecules* **1990**, 23, 4419.
- [25] Wu, B.; Wen, J.; Zhang, J.; Li, J.; Xiang, Y.-Z.; Yu, X.-Q. *Synlett* **2009**, 3, 500.
- [26] Kelly, J. M.; Leeper, F. J. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 819.
- [27] Dömling, A.; Beck, B.; Herdtweck, E.; Antuch, W.; Oefner, C.; Yehia, N.; Gracia-Marques, A. *ARKIVOC* **2007**, 12, 99.
- [28] Neochoritis, C.; Stephanidou-Stephanatou, J.; Tsoleridis, C. A. *Synlett* **2009**, 2, 302.
- [29] Van Leusen, A. M.; Wildemann, J.; Oldenziel, O. H. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1153.

- [30] a) Cravotto, G.; Tagliapietra, S.; Caporaso, M. Garella, D.; Boretto, E.; DiStilo, A. *Chem. of Het. Comp.* **2013**, 49, 6, 811. b) De Moliner, F.; Hulme, C. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5787.
- [31] a) Yoshida, H.; Fukushima, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3935. b) Goetz, A. E. ACS Division of Organic Chemistry, Fellowship Awardees 2012-2013, Essay: [https://www.organicdivision.org/ama/orig/Fellowship/2012\\_2013\\_Awardees/Essays/Goetz.pdf](https://www.organicdivision.org/ama/orig/Fellowship/2012_2013_Awardees/Essays/Goetz.pdf)
- [32] Cant, A. A.; Bertrand, G. H. V.; Henderson, J. L.; Roberts, L.; Greaney, M. F. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5301.
- [33] Davarani, S. S. H.; Fakhari, A. R.; Shaabani, A.; Ahmar, H.; Maleki, A.; Fumani, N. S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5622.
- [34] a) Gürtler, F. C.; Blechert, S.; Steckhan, E. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 447. b) Gürtler, F. C.; Steckhan, E.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1901.
- [35] Tang, L.; Pang, Y.; Yau, Q.; Shi, L.; Huang, J.; Du, Y.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2744.
- [36] Kutsumura, N.; Kunimatsu, S.; Kagawa, K.; Otani, T.; Saito, T. *Synthesis* **2011**, 20, 3235.
- [37] a) Miso, Y.; Togo, H. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1342. b) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2523.
- [38] Stöckner, F.; Beckert, R.; Gleich, D.; Birken, E.; Günther, W.; Görls, H.; Vaughan, G. *Eur. J. Chem.* **2007**, 1237.
- [39] Bührdel, G.; Beckert, R.; Herzigova, P.; Petrlikova, E.; Schuch, D.; Birckner, E.; Görls, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3404.
- [40] a) Bührdel, G.; Beckert, R.; Friedrich, B.; Görls, H. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, 45, 845. b) Fabian, J.; Görls, H.; Beckert, R.; Atzrodt, J. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg* **1997**, 339, 735.
- [41] Bordwell, F. G.; Zhang, X.-M.; Cheng, J.-P. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6410.
- [42] a) Fallis, A. G.; Brinza, I. M. *Tetrahedron* **1997**, 53, 17543. b) Dowd, P.; Zhang, W. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2091.
- [43] Berkenkotter, P.; Nelson, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 346.
- [44] a) Kobayashi, M.; Unemaya, K. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3902. b) Uneyama, K.; Kobayashi, M. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3003.
- [45] a) Newcomb, M.; Deeb, T. M.; Marquardt, D. J. *Tetrahedron* **1990**, 46, 2317. b) Newcomb, M. Kumar, M. U. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1675.
- [46] Wawzonek, S.; Thelen, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2118.

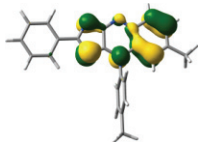
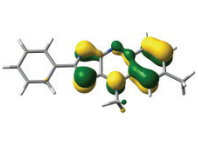
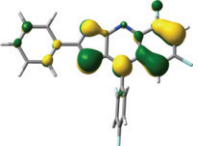
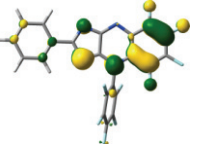
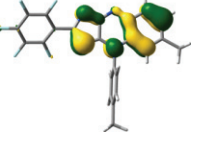
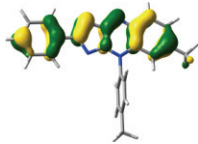
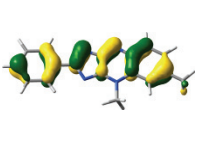
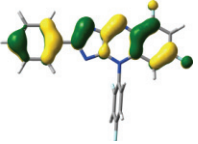
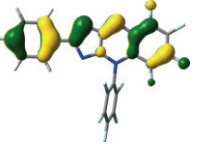
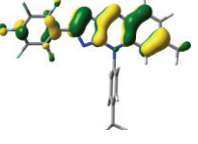
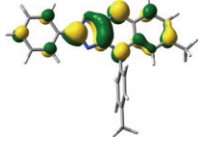
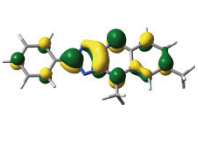
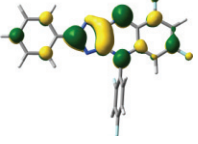
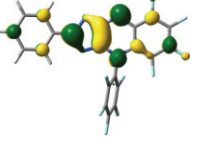
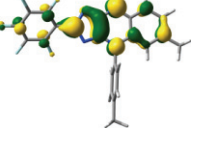
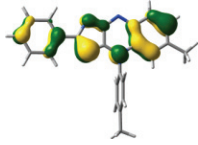
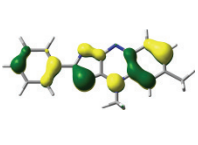
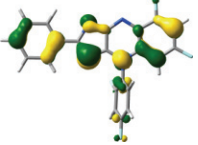
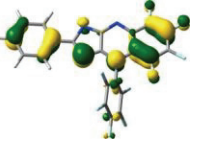
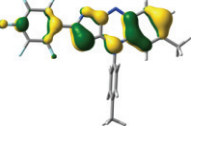
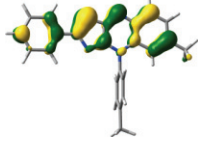
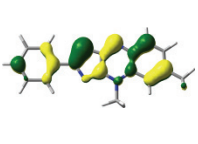
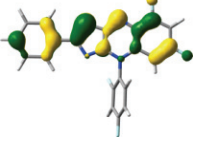
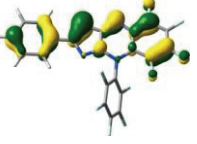
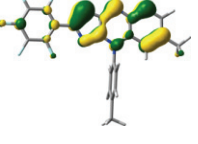
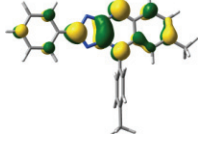
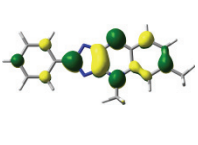
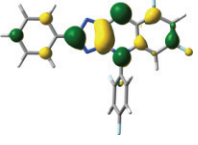
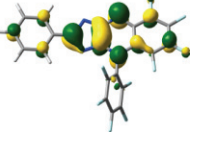
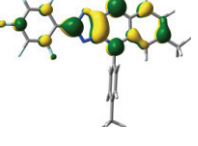
- [47] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian09*, rev. B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [48] a) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häuser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165. b) Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346. b) Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.
- [49] a) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 34108. b) Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3397.
- [50] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 32, 97.
- [51] Jonsson, M.; Wayner, D. D. M.; Luszytyk, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17539.
- [52] a) Sun, W.-C.; Gee, K. R.; Klaubert, D. H.; Haugland, R. P. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7469. b) Renikuntla, B. R.; Rose, H. C.; Eldo, J.; Waggoner, A. S.; Armitage, B. A. *Organic Letters* **2004**, 6, 6, 909. c) Sun, W.-C.; Gee, K. P.; Haugland, R. P. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **1998**, 3107. d) Lentz, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1315. e) Mitronova, G. Y.; Belov, V. N.; Bossi, M. L.; Wurm, C. A.; Meyer, L.; Medda, R.; Moneron, G.; Bretschneider, S.; Eggeling, C.; Jakobs, S.; Hell, S. W. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4477.
- [53] Müller, D.; Beckert, R.; Weston, J.; Günther, W.; Görls, H.; Friedrich, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4551.
- [54] a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1998**, 37, 785.
- [55] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- [56] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999-3094.
- [57] Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997-1000.

- [58] Tu, T.; Assenmacher, W.; Peterlik, H.; Schnakenburg, G.; Dötz, K. H. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7236.
- [59] a) Blank, B.; Kempe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 924. b) Kim, J. W.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Journal of Catalysis* **2009**, 263, 205.
- [60] Mirallai, S. J.; Manoli, M.; Koutentis, P. A. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 8655.
- [61] Lettré, H.; Riemenschneider, W. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1951**, 575, 1, 18.
- [62] Valeur, B. „Molecular Fluoreszenz - Principles and Applications“ Wiley VCH, Weinheim 2002, 3rd corrected Reprint 2006.
- [63] Sonogashira, K.; Thoda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467.
- [64] Stephens, R. D.; Castro, C. E. *J. Org. Chem.* **1963**, 12, 3313.
- [65] a) Käpplinger, C.; Beckert, R. *Synthesis* **2002**, 1843. b) Käpplinger, C.; Beckert, R.; Koci, J.; Braunerova, G.; Waisser, K.; Görls, H. *Heterocycles* **2003**, 60(11), 2457-2470. c) Habenicht, S. H.; Schramm, S.; Zhu, M.; Freund, R. R. A.; Langenstück, T.; Strathausen, R.; Weiß, D.; Biskup, Ch.; Beckert, R. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, online.
- [66] a) Atzrodt, J.; Beckert, R.; Günther, W.; Görls, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1661. b) Müller, D.; Beckert, R.; Görls, H. *Synthesis* **2001**, 601.
- [67] a) Fleischhauer, J.; Beckert, R.; Jüttke, Y.; Hornig, D.; Günther, W.; Birckner, E.; Grummt, U.-W.; Görls, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12799. b) *Dissertation*: „Beiträge zur Heterozyklensynthese basierend auf Ringtransformationsreaktionen der  $\Delta^2$ -1,2-Diazetine“, Jan Fleischhauer, **2008**, FSU Jena.
- [68] Schäfer, F. C.; Peters, G. A. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 412.
- [69] *Dissertation*: „Neuartige zweistufige Redoxsysteme basierend auf 4*H*-Imidazolen.“ Tillmanns Gebauer, **2005**, FSU Jena.
- [70] Liu, F.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2007**, 13, 4844.
- [71] *Diplomarbeit*: „Kupplungsreaktionen an 4*H*-Imidazolen“, Susann Klimas, **2009**, FSU Jena. Liang, Y.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 379.
- [72] Fabian, J.; Görls, H.; Beckert, R.; Atzrodt, J. *J. prakt. Chem.* **1997**, 339, 735.
- [73] Reichardt, Ch. „Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie“ Verlag Chemie 1973
- [74] (Chemische Taschenbücher), 2. Auflage.



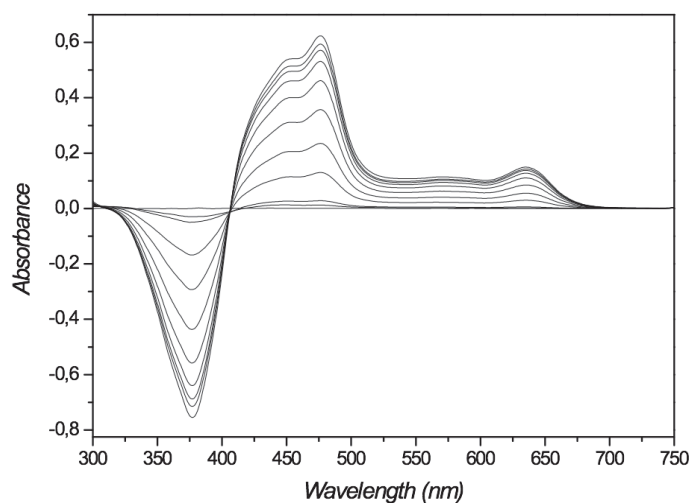
## Anhang

1. Beteiligte Molekülorbitale der Hauptkonfigurationen der elektronischen Zustände, verantwortlich für die Absorption und Fluoreszenz von **2b**, **2b'**, **2f**, **2g** und **2h**. (Tab. 4a, Kap. 3.2., S. 23)

Absorption					
	2b	2b'	2f	2g	2h
HOMO-1					
HOMO					
LUMO					
Fluoreszenz					
	2a	2a'	2e	2f	2g
HOMO-1					
HOMO					
LUMO					

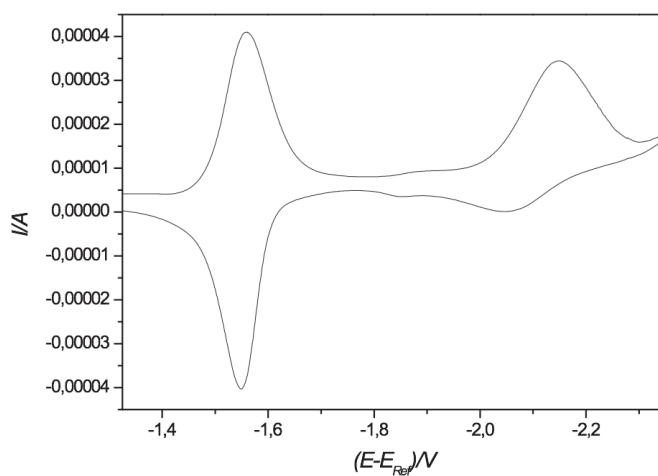


2. Differenzspektren, die während der ersten Reduktion von **2b** gemessen wurden.



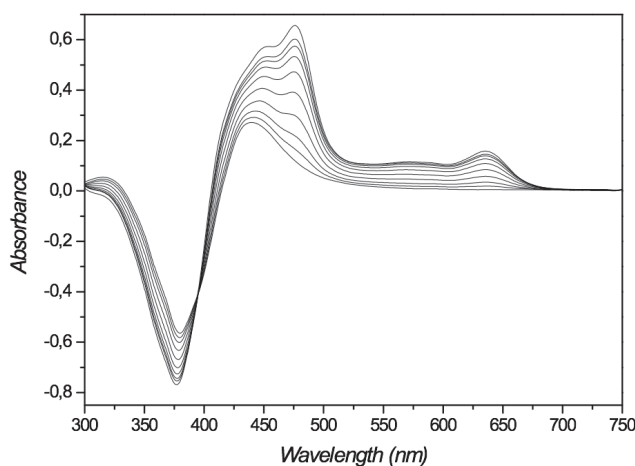
**Abb. 8a:** Differenzspektren zu dem in Abbildung 8 (Kap. 3.3., S. 27) dargestellten CV. Nur die zum Vorwärts-Scans gehörenden Spektren sind abgebildet. Die Null-Linie entspricht dem Ausgangsspektrum von **2b** welches als Referenzspektrum genommen wurde. Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale:  $-1,47$ ,  $-1,49$ ,  $-1,51$ ,  $-1,53$ ,  $-1,55$ ,  $-1,57$ ,  $-1,59$ ,  $-1,61$ ,  $-1,63$ ,  $-1,87$  V.

3. CV von **2b**, gemessen in einer optisch transparenten Dünnschicht-Zelle über einen Potentialbereich in dem beide Reduktionsprozesse ablaufen.



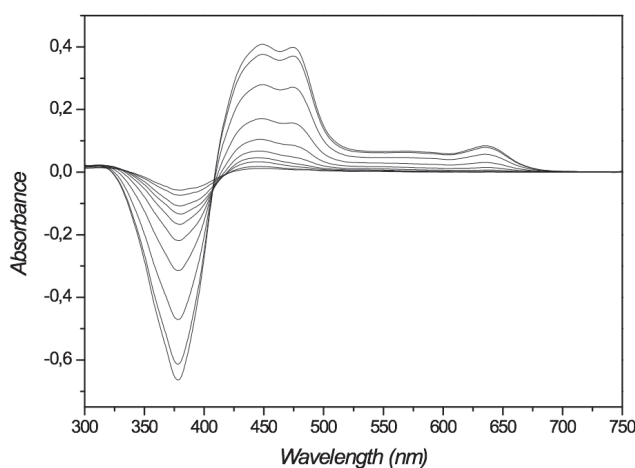
**Abb. 8b:** Cyclovoltammetrische Reduktion von  $1,7$  mM **2b** in einer optisch transparenten Dünnschicht-Zelle bei einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von  $5$  mV/s. (Kap. 3.3., S. 27)

4. Differenzspektren, die während der zweiten Reduktion von **2b** gemessen wurden.



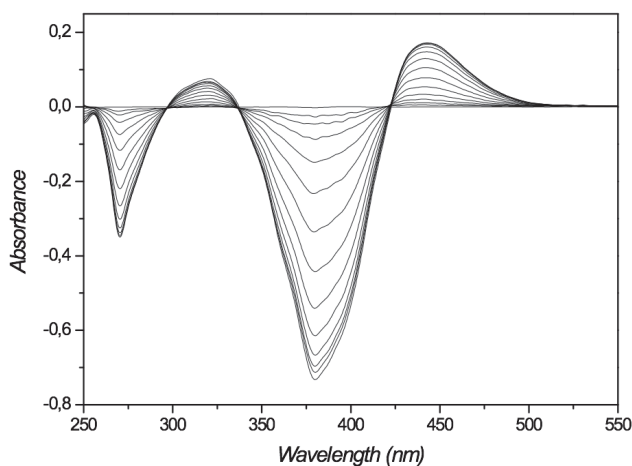
**Abb. 8c:** Differenzspektren zu dem in Abbildung 8b (S. 76) dargestellten CV. Nur die zum Vorwärts-Scan des zweiten Reduktionsschrittes gehörenden Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war das Ausgangsspektrum von **2b**. Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale: -1,77, -2,02, -2,045, -2,07, -2,095, -2,12, -2,145, -2,17, -2,195, -2,37 V. Das erste (zu -1,77 V gehörende) Spektrum entspricht dem letzten Spektrum in Abbildung 8a (S. 75).

5. Differenzspektren, die im Rückwärts-Scan des zweiten Reduktionsprozesses gemessen wurden.



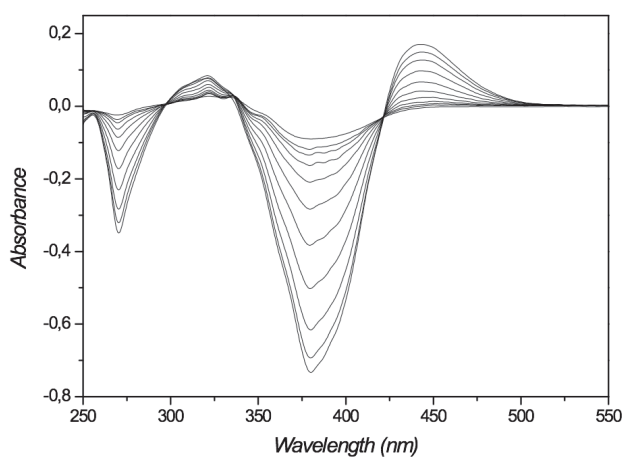
**Abb. 8d:** Differenzspektren zu dem in Abbildung 8b (S. 76) dargestellten CV. Nur die im Potentialbereich zwischen -2,37 V und -1,6 V des Rückwärts-Scans gemessenen Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war das Ausgangsspektrum von **2b**. Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale: -2,37, -2,095, -2,045, -1,995, -1,945, -1,895, -1,845, -1,795, -1,745, -1,695, -1,645, -1,6 V. Das erste (zu -2,37 V gehörende) Spektrum entspricht dem letzten Spektrum in Abbildung 8a (S. 75).

6. Differenzspektren die während der Reduktion von **2b** in Gegenwart von Essigsäure gemessen wurden.



**Abb. 9a:** Differenzspektren zu dem in Abbildung 9 (Kap. 3.3; S. 28) dargestellten CV. Nur die zum Vorwärts-Scans gehörenden Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war das Ausgangsspektrum von **2b**. Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale:  $-0,82$ ,  $-1,08$ ,  $-1,1$ ,  $-1,12$ ,  $-1,14$ ,  $-1,16$ ,  $-1,18$ ,  $-1,2$ ,  $-1,22$ ,  $-1,24$ ,  $-1,26$ ,  $-1,28$ ,  $-1,3$ ,  $-1,42$  V.

7. Differenzspektren die im Rückwärts-Scan der Reduktion von **2b** in Gegenwart von Essigsäure gemessen wurden.



**Abb. 9b:** Differenzspektren zu dem in Abbildung 9 (Kap. 3.3., S. 28) dargestellten CV. Nur die zum Rückwärts-Scans gehörenden Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war das Ausgangsspektrum von **2b**. Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale:  $-1,42$ ,  $-1,18$ ,  $-1,16$ ,  $-1,14$ ,  $-1,12$ ,  $-1,1$ ,  $-1,08$ ,  $-1,06$ ,  $-1,04$ ,  $-1,02$ ,  $-0,82$  V. Das erste Spektrum (bezogen auf  $-1,42$  V) entspricht dem letzten Spektrum aus Abbildung 9a (s.o.).

8. Berechnete Energien für die möglichen Tautomere nach Protonierung inkl. Boltzmannverteilung bei 25°C. (**Tab. 6a**, Kap. 4.1., S. 31)

Tautomere (Position der Protonierung)	Energie [kJ/mol]	$\Delta E$ [kJ/mol]	Boltzmannverteilung bei 25°C
<b>A</b>	-2802606,67436147	38	0,00 %
<b>B</b>	-20802644,8840243 7	0	100,00 %
<b>C</b>	-2802608,79342878	36	0,00 %

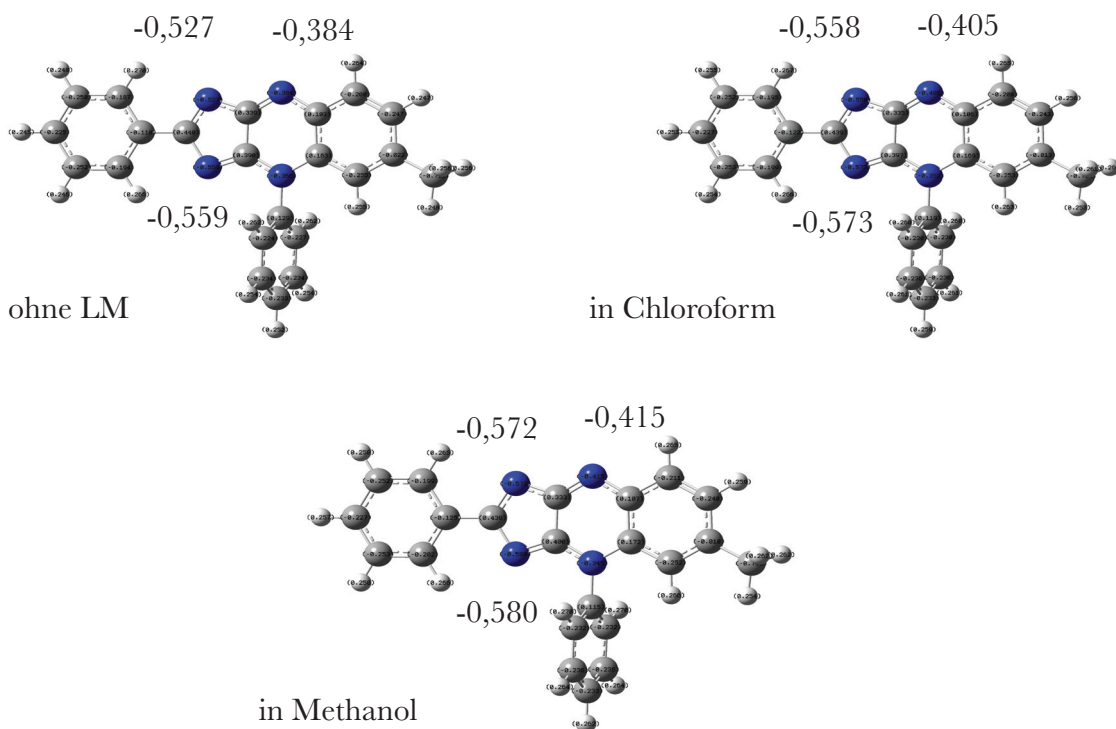
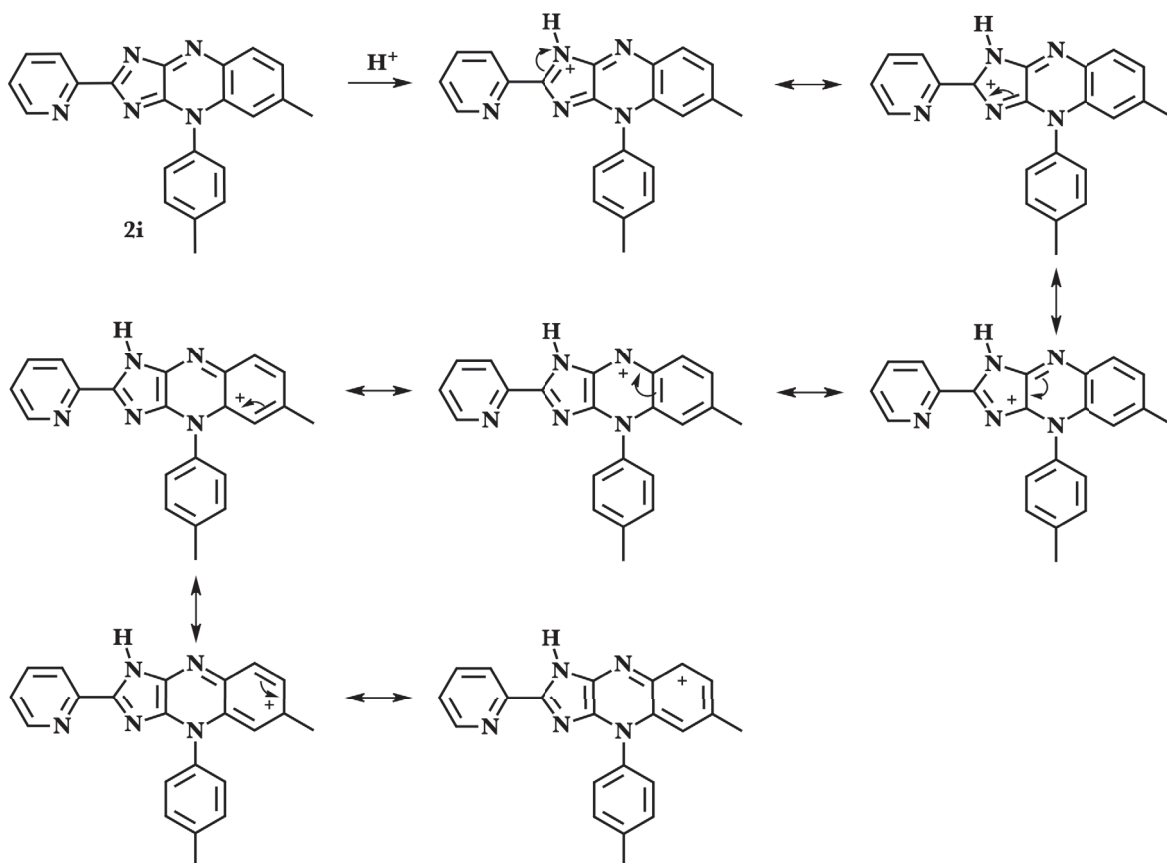
ohne Lösungsmittel

Tautomere (Position der Protonierung)	Energie [kJ/mol]	$\Delta E$ [kJ/mol]	Boltzmannverteilung bei 25°C
<b>A</b>	-2802735,55246376	33	0,00 %
<b>B</b>	-2802768,97153434	0	100,00 %
<b>C</b>	-2802743,60810162	25	0,00 %

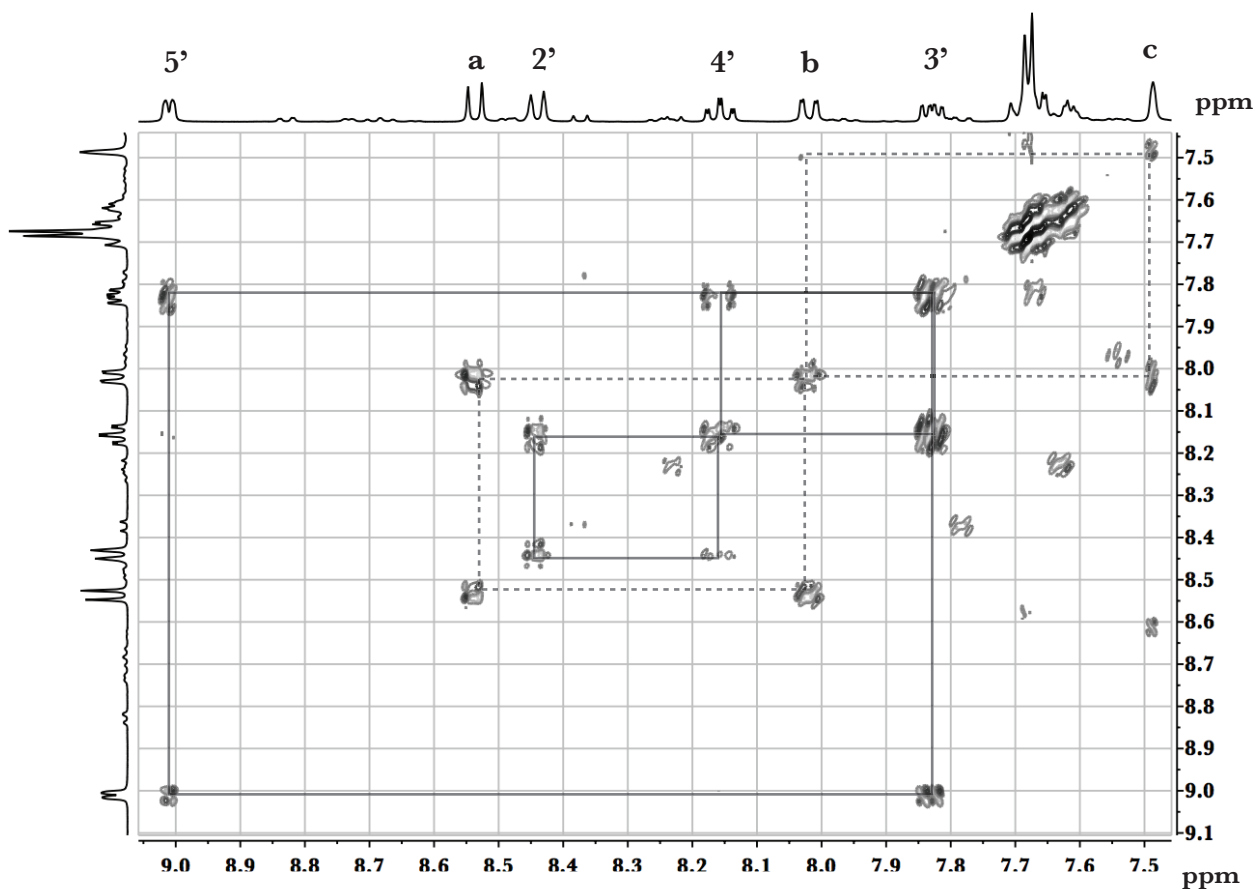
in Chloroform (entsprechend PCM)

Tautomere (Position der Protonierung)	Energie [kJ/mol]	$\Delta E$ [kJ/mol]	Boltzmannverteilung bei 25°C
<b>A</b>	-2802770,2276523	31	0,00 %
<b>B</b>	-2802801,13012862	0	100,00 %
<b>C</b>	-2802780,98474588	20	0,03 %

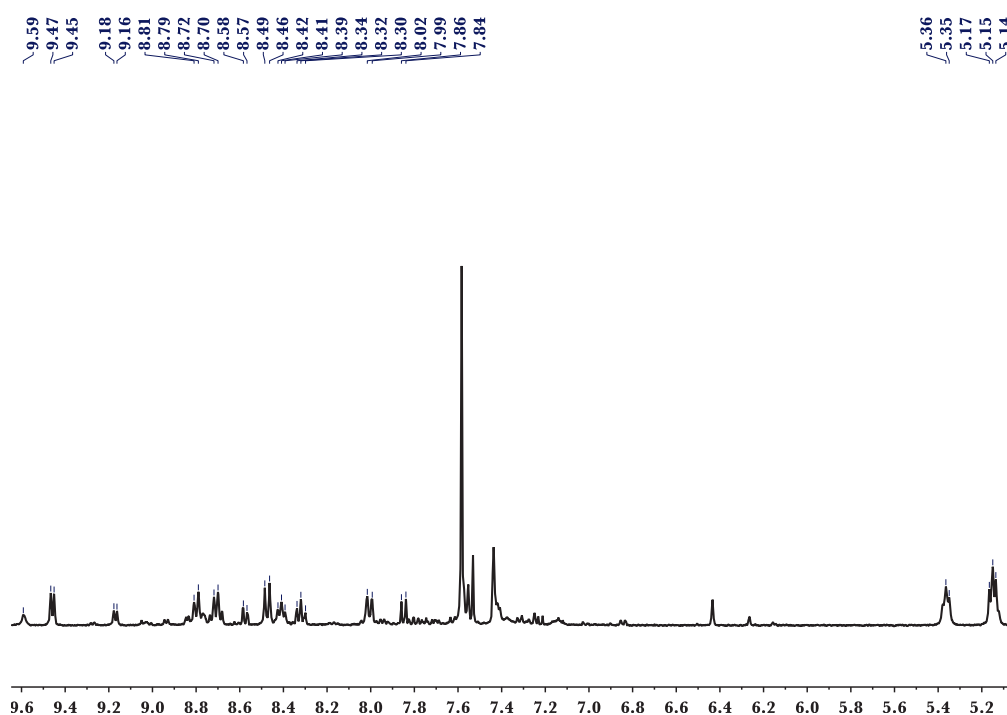
in Methanol (entsprechend PCM)

9. Darstellung der NBO-Analyse der Neutralverbindung **2i** (**Abb. 11a**, Kap. 4.1., S. 31)10. Mesomere Grenzstrukturen der einzelnen möglichen Tautomere nach Protonierung der Neutralverbindung **2i** in Position B (**Abb. 11b**, Kap. 4.1., S. 31).

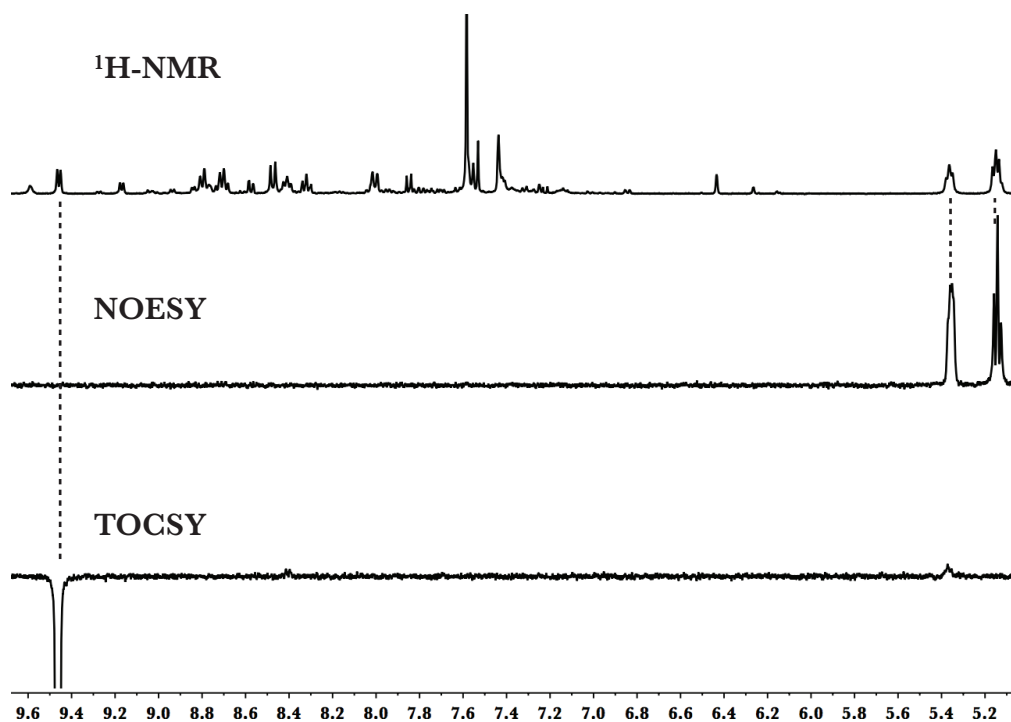
11.  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY zur Zuordnung der Protonen-Signale aus den Wechselwirkungen der  $^+\text{N-CH}_3$  Gruppe. (**Abb. 12a**; Kap. 4.2.1., S. 34)



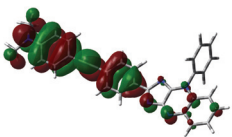
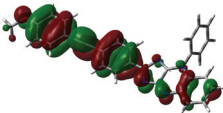
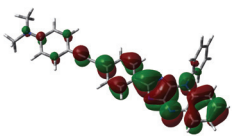
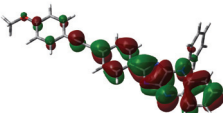
12.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **5j**. (**Abb. 12b**, Kap. 4.2.2., S. 35).



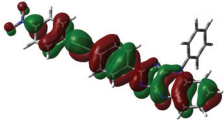
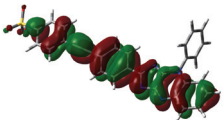
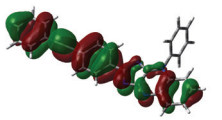
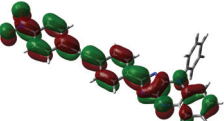
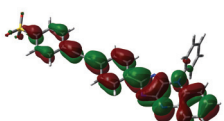
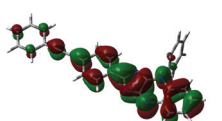
13. Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR, dem NOESY- und dem TOCSY-Spektren von Verbindung **5j** zum Nachweis der  $\text{CH}_2$ -Gruppen als Bestandteil einer Alkylbrücke (**Abb. 12c**, Kap. 4.2.2., S. 35).



14. Darstellung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale der Verbindungen **12m**, **12p**, **12u**, **12v** und **12w**. (**Abb. 15a**, Kap. 5.2.1., S. 45).

Donor-Derivate	12m	12p	
			HOMO
			LUMO

(Akzeptor-Derivate s. nächste Seite)

Akzeptor-Derivate	12u	12v	12w	
				HOMO
				LUMO



## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Allgemeine Strukturformel der 4 <i>H</i> -Imidazo[4,5- <i>b</i> ]chinoxaline. ....	2
Abb. 2: Verlauf der Umwandlung von 4 <i>H</i> -Imidazol <b>1g</b> (links) in das Imidazochinoxalin <b>2g</b> bei der Schmelzpunktbestimmung; beginnend bei 190°C (Mitte) und vollständige Umsetzung bei 240°C (rechts). ....	19
Abb. 3: Dihedrale Winkel $\delta_1$ und $\delta_2$ . ....	21
Abb. 4: Experimentelle und theoretische Absorptionsspektren der Derivate <b>2b</b> , <b>2f</b> , <b>2g</b> und <b>2h</b> in Chloroform. Die berechneten Oszillatorstärken sind mit schwarzen Strichen dargestellt. Eine Lorentz-Funktion mit einem „full-width at half minimum“ (FWHM) von 20 nm wurde angewendet um die Übergänge im simulierten Spektrum zu verbreitern. ....	22
Abb. 5: Cyclovoltammetrische Reduktion von <b>2b</b> , <b>2h</b> und <b>2g</b> ( $c = 1 \text{ mMol/l}$ ) unter Verwendung einer Scan-Rate von 10 V/s. ....	25
Abb. 6: Stufenweise Reduktion von Imidazochinoxalinen ( $c = 1 \text{ mMol/l}$ ) unter Verwendung einer Scan-Rate von 10 V/s; links <b>2b</b> , rechts <b>2g</b> . ....	26
Abb. 7: Cyclovoltammetrische Reduktion von <b>2g</b> ( $c = 1,642 \text{ mMol/l}$ ; Scan-Rate: 10 V/s); links: in der Gegenwart von Essigsäure; rechts: die Konzentration der Essigsäure ist wie folgt: 0 (rote Linie), 0,525, 1,05, 2,1, 2,6, 3,5, 4,35, 5,22, 7,0, 8,7, 11,3 und 15,6 mMol/l (blaue Linie). ....	27
Abb. 8: Cyclovoltammetrische Reduktion von 1,7 mM <b>2b</b> in einer optisch transparenten Dünnschicht-Zelle unter Verwendung einer Scan Rate von 5 mV/s. ....	27
Abb. 8a: Differenzspektren zu dem in Abbildung 8 (Kap. 3.3., S. 27) dargestellten CV. Nur die zum Vorwärts-Scans gehörenden Spektren sind abgebildet. Die Null-Linie entspricht dem Ausgangsspektrum von <b>2b</b> welches als Referenzspektrum genommen wurde. Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale: -1,47, -1,49, -1,51, -1,53, -1,55, -1,57, -1,59, -1,61, -1,63, -1,87 V. ....	76
Abb. 8b: Cyclovoltammetrische Reduktion von 1,7 mM <b>2b</b> in einer optisch transparenten Dünnschicht-Zelle bei einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 5 mV/s. (Kap. 3.3., S. 27) ....	76
Abb. 8c: Differenzspektren zu dem in Abbildung 8b (S. 76) dargestellten CV. Nur die zum Vorwärts-Scan des zweiten Reduktionsschrittes gehörenden Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war das Ausgangsspektrum von <b>2b</b> . Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale: -1,77, -2,02, -2,045, -2,07, -2,095, -2,12, -2,145, -2,17, -2,195, -2,37 V. Das erste (zu -1,77 V gehörende) Spektrum entspricht dem letzten Spektrum in Abbildung 8a (S. 76). ....	77

Abb. 8d: Differenzspektren zu dem in Abbildung 8b (S. 76) dargestellten CV. Nur die im Potentialbereich zwischen -2,37 V und -1,6 V des Rückwärts-Scans gemessenen Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war Ausgangsspektrum von <b>2b</b> . Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale: -2,37, -2,095, -2,045, -1,995, -1,945, -1,895, -1,845, -1,795, -1,745, -1,695, -1,645, -1,6 V. Das erste (zu -2,37 V gehörende) Spektrum entspricht dem letzten Spektrum in Abbildung 8a (S. 76). ....	77
Abb. 9: Cyclovoltammetrische Reduktion von 1,7 mM <b>2b</b> in der Gegenwart von 1,7 mM Essigsäure. Das CV wurde in einer optisch transparenten Dünnschicht-Zelle gemessen bei einer Scan-Rate von 5 mV/s. ....	28
Abb. 9a: Differenzspektren zu dem in Abbildung 9 (Kap. 3.3; S. 28) dargestellten CV. Nur die zum Vorwärts-Scans gehörenden Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war das Ausgangsspektrum von <b>2b</b> . Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale: -0,82, -1,08, -1,1, -1,12, -1,14, -1,16, -1,18, -1,2, -1,22, -1,24, -1,26, -1,28, -1,3, -1,42V. ....	78
Abb. 9b: Differenzspektren zu dem in Abbildung 9 (Kap. 3.3., S. 28) dargestellten CV. Nur die zum Rückwärts-Scans gehörenden Spektren sind abgebildet. Das Referenzspektrum war das Ausgangsspektrum von <b>2b</b> . Die anderen Spektren beziehen sich auf folgende Potentiale: -1,42, -1,18, -1,16, -1,14, -1,12, -1,1, -1,08, -1,06, -1,04, -1,02, -0,82V. Das erste Spektrum (bezogen auf -1,42 V) entspricht dem letzten Spektrum aus Abbildung 9a (s.o.). ....	78
Abb. 10: Zusätzliche reaktive Zentren in der Struktur der 4 <i>H</i> -Imidazochinoxaline. ....	30
Abb. 11: Veränderung in den Fluoreszenzspektren der Verbindung <b>2b</b> (in ACN) bei der Zugabe von 0,2M Salzsäure (schwarz: Referenzspektrum ohne Säure; rot: 5 Tr. HCl; blau: 10 Tr. HCl; grün: 15 Tr. HCl; orange: 20 Tr. HCl; gelb: 25 Tr. HCl). ....	31
Abb. 11a: Darstellung der NBO-Analyse der Neutralverbindung <b>2i</b> (Abb. 11a, Kap. 4.1., S. 31). ....	80
Abb. 11b: Mesomere Grenzstrukturen der einzelnen möglichen Tautomere nach Protonierung der Neutralverbindung <b>2i</b> in Position B (Abb. 11b, Kap. 4.1., S. 31). ....	80
Abb. 12: Selektives NOESY, zur Aufklärung der Position der <sup>+</sup> N-CH <sub>3</sub> Gruppe und deren Wechselwirkung über den Raum. ....	34
Abb. 12a: <sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H-COSY zur Zuordnung der Protonen-Signale aus den Wechselwirkungen der <sup>+</sup> N-CH <sub>3</sub> Gruppe. (Abb. 12a; Kap. 4.2.1., S. 34) ....	81
Abb. 12b: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum der Verbindung <b>5j</b> . (Abb. 12b, Kap. 4.2.2., S. 35). ....	81
Abb. 12c: Darstellung der <sup>1</sup> H-NMR, dem NOESY- und dem TOCSY-Spektren von	

Verbindung <b>5j</b> zum Nachweis der CH <sub>2</sub> -Gruppen als Bestandteil einer Alkylbrücke (Abb. 12c, Kap. 4.2.2., S. 35). ....	82
Abb. 13: Allgemeine Strukturformel der Kupplungsprodukte <b>12</b> . ....	37
Abb. 14: Darstellung der erhaltenen Kupplungsprodukte <b>12m-p</b> , im Vergleich zur Referenzsubstanz <b>2b</b> , bei Tageslicht (oben) und unter UV Licht (unten). ....	42
Abb. 15: Darstellung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale ( <i>oben</i> : HOMO, <i>unten</i> : LUMO) von <b>12m</b> und <b>12u</b> . ....	46
Abb. 15a: Darstellung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale der Verbindungen <b>12m</b> , <b>12p</b> , <b>12u</b> , <b>12v</b> und <b>12w</b> . (Abb. 15a, Kap. 5.2.1., S. 45). ....	82
Abb. 16: Cyclovoltammetrische Reduktion von <b>2b</b> , <b>2h</b> , <b>12m</b> und <b>2g</b> ( $c = 1 \text{ mMol/l}$ ) unter Verwendung einer Scan-Rate von $10 \text{ V/s}$ . ....	47
Abb. 17: Cyclovoltammetrische Reduktion von <b>12m</b> ( $c = 1,37 \text{ mMol/l}$ ) in der Gegenwart von Essigsäure. Die Konzentration der Essigsäure ist wie folgt: ( <i>links</i> ) $0, 0,177, 0,35, 0,53, 0,705, 0,88, 1,06$ und $1,23 \text{ mMol/l}$ ; ( <i>rechts</i> ) $0, 1,4, 1,6, 1,76, 2,1, 2,47, 2,82, 3,17, 3,52, 3,87, 4,22, 4,57, 4,93$ und $5,28 \text{ mMol/l}$ . ....	47
Abb. 18: Darstellung der Veränderungen der Fluoreszenz im Verlauf der Lösungsmittelreihe (CCl <sub>4</sub> , Toluol, CHCl <sub>3</sub> , MeOH, DMSO) von den Kupplungsprodukten. ....	50

## Schemata

Schema 1: Cyclokondensation zwischen 2,5-Dihydro-p-benzochinon <b>A</b> und zwei Molekülen eines substituierten <i>o</i> -Diaminobenzens <b>B</b> zu den substituierten Dihydrotetraazapentacenen <b>C</b> . ....	5
Schema 2: <i>oben</i> : Mechanismus einer Van Lesen Dreikomponenten-Reaktion (V-3CR). <i>unten</i> : Darstellung eines Imidazo[1,5- <i>a</i> ]chinoxalins <b>C</b> aus einer Schiffchen Base <b>B</b> nach der mikrowellenunterstützten V-3CR. ....	7
Schema 3: Generierung von Arinen aus kommerziell erhältlichen TMS-Triflaten und ortho-Anellierung durch a) Angriff des Nucleophils, gefolgt vom Elektrophil. ....	8
Schema 4: Vorgeschlagener Mechanismus der Elektrooxidation von 2,3-Dimethylhydrochinon in der Gegenwart von <i>ortho</i> -Phenylendiaminen. ....	9
Schema 5: Möglicher Mechanismus für die Bildung des Cumestan-Gerüsts. ....	10
Schema 6: Wahrscheinlicher Mechanismus für die Bildung des Octaazahexacens <b>E</b> . ....	11
Schema 7: Vermuteter Mechanismus für die Bildung der 3 <i>H</i> -Pyrrolo[3,4- <i>b</i> ]chinoxaline <b>E</b> . ....	12
Schema 8: Vorgeschlagener Mechanismus für den <i>ortho</i> -Ringanellierungsprozess. ....	13

Schema 9: Überblick über die drei möglichen Mechanismen der Cyclisierung untersucht mittels DFT-Berechnungen. Relative Energien [kcal/mol] auf dem B2-PLYP-D/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(d,p)-Level. Werte in Klammern beziehen sich auf B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)-Rechnungen. ....	14
Schema 10: Cyclisierung von <i>ortho</i> -fluorsubstituierten 4 <i>H</i> -Imidazolen. ....	16
Schema 11: Oxidation der 4 <i>H</i> -Imidazole unter optimierten Bedingungen. ....	17
Schema 12: Synthese der fluorsubstituierten 4 <i>H</i> -Imidazole <b>1</b> und deren Cyclisierung zu den 4 <i>H</i> -Imidazo[4,5- <i>b</i> ]chinoxalinen <b>2</b> ; Derivat <b>2b</b> wurde zu Vergleichszwecken synthetisiert. <sup>[8b]</sup> ....	18
Schema 13: Darstellung des N-methylierten Imidazochinoxalins <b>5i'</b> mit den weiteren möglichen Isomeren <b>5i''</b> , <b>5i'''</b> und <b>5i''''</b> . ....	33
Schema 14: Umsetzung des Pyridylderivats <b>2i</b> mit Dibromethan zu <b>5j'</b> und dem weiteren möglichen Isomer <b>5j''</b> . ....	35
Schema 15: ursprüngliche Synthese-Strategie (Vorschrift A) für das Ethinyl-Derivat <b>2l</b> und vorhergehende Synthese der Zwischenstufe <b>2k</b> ausgehend von dem 4 <i>H</i> -Imidazol <b>1k</b> . ....	38
Schema 16: Die drei verschiedenen durchgeführten Darstellungswege des 4 <i>H</i> -Imidazols <b>1k</b> . ....	39
Schema 17: alternativer Syntheseweg zur Darstellung von <b>2k'</b> , ausgehend von <i>ortho</i> -N-Phenylphenylendiamin. ....	39
Schema 18: Syntheseweg des 4 <i>H</i> -Imidazols <b>1l</b> ausgehend von der 4-Brombenzoesäure. ....	40
Schema 19: Darstellung der Kupplungsprodukte <b>12</b> ausgehend vom Bromderivat <b>2k</b> nach Vorschrift B. ....	41

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Substitutionsmuster der 4 <i>H</i> -Imidazole <b>1</b> und der 4 <i>H</i> -Imidazo[4,5- <i>b</i> ]chinoxaline <b>2</b> . ....	19
Tabelle 2: Absorptions- und Emissionsdaten der fluorsubstituierten Derivate <b>2c-h</b> . ....	20
Tabelle 3: Wichtigste Abweichungen in der Geometrie. ....	21
Tabelle 4: Berechnete Absorptions-/Emissionseigenschaften vom ersten angeregten Singulett-Zustand S <sub>1</sub> . ....	23
Tabelle 4a: Beteiligte Molekülorbitale der Hauptkonfigurationen der elektronischen Zustände, verantwortlich für die Absorption und Fluoreszenz von <b>2b</b> , <b>2b'</b> , <b>2f</b> und <b>2h</b> . ....	75
Tabelle 5: Vergleich der Halbstufenpotentiale der 4 <i>H</i> -Imidazole, Imidazochinoxaline und der 1,2,3-Diazaborolidine. ....	29

---

Tabelle 6: Veränderung der Emissionsmaxima bei zunehmender Menge an 0,2M Salzsäure. ....	32
Tabelle 6a: Berechnete Energien für die möglichen Tautomere nach Protonierung inkl. Boltzmann-verteilung bei 25°C. (Tab. 6a, Kap. 4.1., S. 31) .....	79
Tabelle 7: Substitutionsmuster der Kupplungsprodukte <b>12</b> . ....	41
Tabelle 8: Absorptions- und Emissionsmaxima (CHCl <sub>3</sub> ) der erhaltenen Kupplungsprodukte <b>12m-p</b> , im Vergleich zur Referenzsubstanz <b>2b</b> , inkl. Stokes-Verschiebung. ....	44
Tabelle 9: Berechnete Absorptions-/Emissionseigenschaften vom ersten angeregten Singulett-Zustand S <sub>1</sub> . Hauptbeiträge zu der Wellenfunktion (Gewicht), vertikalen (Absorption) oder adiabatischen (Emission) Anregungsenergien ( $\Delta E$ in eV), Wellenlänge ( $\lambda$ in nm), Oszillatorstärke ( $f$ ), experimentelle Anteile ( $\lambda_{\text{exp}}$ in nm) und Abweichungen von den experimentellen Werten ( $\Delta\Delta E_{\text{exp}}$ ). ....	45
Tabelle 10: Absorptionsmaxima der Kupplungsprodukte <b>12m-p</b> in verschiedenen Lösungsmitteln mit ansteigender Polarität. ....	48
Tabelle 11: Emissionsmaxima der Kupplungsprodukte <b>12m-p</b> in verschiedenen Lösungsmitteln mit ansteigender Polarität. ....	49
Tabelle 12: Absorptions- und Emissionsmaxima der Kupplungsprodukte <b>12m-p</b> vor und nach dem Einfluss von 0,2 molarer Salzsäure. ....	50

---

## Lebenslauf

### Persönliche Informationen

Name: Svenja Herzog-Weber (geb. Herzog)  
Geburtsort: Leverkusen  
Geburtsdatum: 29.03.1984  
Familienstand: verheiratet, 1 Kind  
Staatsangehörigkeit: Deutschland

### Schulausbildung

1990 - 1994 Grundschule „Masurenstraße“ Leverkusen  
1994 - 2003 Lise-Meitner-Gymnasium Leverkusen  
27.06.2003 Abitur

### Hochschulausbildung

Oktober 2003 - Juli 2009 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
(**Spezialisierung:** Bioorganische und Bioanorganische Chemie /  
Metallorganische Chemie und Katalyse)  
September 2008 - Juli 2009 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie und  
Makromolekulare Chemie der FSU Jena (Prof. Beckert)  
**Thema der Diplomarbeit:** „Oxidative *ortho*-Anellierung -  
Synthesestrategie für ringfusionierte Pyrazine“  
14. Juli 2009 Diplom  
Sept. 2009 - Sept. 2014 Promotionsstudium am IOMC der FSU Jena (Prof. Beckert)  
**Thema der Promotion:** „4*H*-Imidazo[4,5-*b*]chinoxaline - eine  
neue Klasse redoxaktiver Fluorophore“

Ort, Datum

Unterschrift

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel , persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift